

Thamires Custódio Jeremias

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIODISSORVENTES DE BAIXO
CUSTO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS FLUVIAIS
CONTAMINADAS COM DRENAGEM ÁCIDA MINERAL
(DAM) VISANDO O SEU USO SECUNDÁRIO NÃO POTÁVEL**

Dissertação submetida ao Programa de
Energia e Sustentabilidade da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Sustentabilidade
Orientadora: Prof^a. Dra. María Ángeles
Lobo-Recio
Coorientadora: Prof^a. Dra. Tatiana G.
Pineda Vásquez

Araranguá
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Jeremias, Thamires Custódio

Estudo do potencial de biossorventes de baixo custo para remediação de águas fluviiais contaminadas com Drenagem Ácida Mineral (DAM) visando o seu uso secundário não potável / Thamires Custódio Jeremias ; orientador, Maria Ángeles Lobo-Recio, coorientador, Tatiana Gisset Pineda Vásquez, 2019. 251 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2019.

Inclui referências.

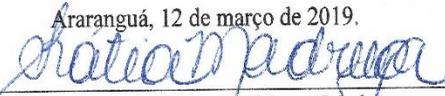
1. Energia e Sustentabilidade. 2. Drenagem Ácida Mineral (DAM). 3. Casca de ovo. 4. Remediação. 5. Valorização de resíduos. I. Lobo-Recio, Maria Ángeles II. Vásquez, Tatiana Gisset Pineda. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Thamires Custódio Jeremias

**ESTUDO DO POTENCIAL DE BIOSSORVENTES DE BAIXO
CUSTO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS FLUVIAIS
CONTAMINADAS COM DRENAGEM ÁCIDA MINERAL
(DAM) VISANDO O SEU USO SECUNDÁRIO NÃO POTÁVEL**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Energia e Sustentabilidade.

Araranguá, 12 de março de 2019.

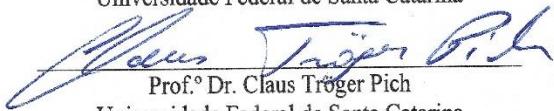

Prof.ª Dr.ª Kátia Cilene Rodrigues Madruga
Coordenadora do curso


Prof.ª Dr.ª Maria Ângeles Lobo-Recio
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof.ª Dr.ª Tatiana G. Pineda Vásquez
Co-orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:


Prof.º Dr. Flávio Rubens Lapolli
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof.º Dr. Claus Tröger Pich
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof.ª Dr.ª Regina Vasconcellos Antônio
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho:

*Aos meus pais, **Édison e Zina**, por
estarem sempre ao meu lado, por
serem o meu porto seguro, pelo amor
incondicional;*

*À minha adorada irmã, **Thaís**, que
sempre me motivou na busca deste
sonho, pelas suas palavras
inspiradoras;*

*Ao meu amado sobrinho, **Léo Victor**,
pelo seu amor genuíno.*

Por vocês este amor infinito...

AGRADECIMENTOS

À **Deus**, pelo dom da vida, que na sua infinita bondade nos concedeu o poder do livre-arbítrio, esta joia valiosa que é lapidada através do amor e da benevolência ao próximo. Àquele nos ensina todos os dias que o amor fraterno ultrapassa barreiras; Àquele que nos mostra que a vida feita de sorrisos e lágrimas, de glórias e batalhas, de flores e espinhos; Àquele é o mestre que orienta o tempo, que nos permite fazer a nossa melhor apresentação no palco da vida, onde o singelo é grandioso; onde pessoas memoráveis fazem a sua apresentação; onde caímos ao olhar atento da plateia e levantamos pelas mãos daqueles que amamos; onde evoluímos sob a luz que ilumina o nosso espetáculo - Deus.

À **minha família**, pelo seu amor genuíno, por serem os artistas que colorem a minha vida com os tons mais belos deste mundo. Que colocam flores sem espinhos e regam meu jardim todos os dias; que não deixam que o desamino e a tristeza sejam os protagonistas; que lutam todos os dias pela minha felicidade. À vocês o meu amor eterno, minha gratidão pelos valores que irei carregar pelo resto da minha vida.

À minha orientadora, Professora **María Ángeles**, por ser essa pessoa maravilhosa; pelo apoio, dedicação, compreensão e confiança. Que me ensinou a não desistir mesmo diante de todas as adversidades; àquela pessoa especial que a vida coloca no nosso caminho como um presente; que acreditou em mim, mesmo nos meus dias mais obscuros - onde a incerteza e a insegurança reinavam sem precedentes; àquela que não mediu esforços para tornar real este sonho. À você, dedico esta realização.

À minha co-orientadora, Professora **Tatiana Pineda**, por toda paciência e carinho. Que acreditou no meu melhor e seguiu junto comigo neste sonho. Àquela que sempre proferia palavras motivadoras e inspiradoras. Que fez a luz da compreensão brilhar, apontando para o caminho do entendimento. Agradeço imensamente sua inestimável colaboração para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À banca examinadora, composta pelos Professores **Claus Pich**, **Regina Vasconcellos** e **Flávio Lapolli**, pela sua participação e colaboração para o aprimoramento deste trabalho. Agradeço, especialmente, o professor Claus, por direcionar e elucidar os caminhos pertinentes aos estudos toxicológicos. À professora Regina, pelas palavras amigas e pelo incentivo.

À **Thayane Bilésimo**, pelas suas palavras de incentivo e apoio. Àquela que está ao meu lado sempre - em cada etapa da minha vida. Agradeço por confiar em mim e segurar minha mão nos momentos de

incerteza, por alimentar a minha esperança, encorajando-me a seguir o meu caminho com persistência e força. Nossa amizade é preciosa, uma joia rara lapidada pelo sentimento mais lindo deste mundo.

À **Bárbara Queiroz**, pela parceria, por emanar esta energia positiva contagiante. Àquela que sempre fala: “vai dar tudo certo” - e como mágica, as coisas melhoram e tudo se transforma. Que não constrói barreiras, mas sim, aponta para o caminho mais iluminado a seguir. Agradeço imensamente todo seu auxílio na construção deste trabalho, principalmente, no direcionamento dos estudos toxicológicos.

À professora **Kátia Madruga**, por não medir esforços para realização deste sonho, tornando possível a concretização de mais uma etapa da minha vida profissional. Gratidão pelo apoio incondicional, pela credibilidade e pelas palavras de incentivo.

À **Universidade Federal de Santa Catarina** – UFSC e ao **Programa de Pós-graduação em Energia e Sustentabilidade** – PPGES, pela oportunidade de realizar este trabalho. Ao corpo docente do Programa pela troca de experiências.

À **CAPES** e à **FAPESC**, pelo fomento por meio da bolsa de estudos, e por incentivar a pesquisa e o desenvolvimento.

[...]

Imagine all the people

Living life in peace...

You may say I'm a dreamer

But I'm not the only one

I hope someday you'll join us

And the world will be as one

[...]

- John Lennon

RESUMO

A drenagem ácida mineral (DAM) do carvão é responsável por causar sérios impactos ambientais aos recursos hídricos. A DAM é um efluente que possui elevada acidez e altas concentrações de sulfato, metais e metaloides. Diante destas características, os rios da região carbonífera do Estado de Santa Catarina encontram-se severamente impactados pela DAM, afetando a vida aquática e causando graves prejuízos econômicos e problemas socioambientais. Este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência de biossorbentes de baixo custo na remoção dos íons Fe, Al e Mn e na redução da acidez, presentes em águas fluviais contaminadas com DAM. A água fluvial objeto desta pesquisa foi a do rio Sangão (RS), localizado no município de Criciúma (SC). Os biorresíduos testados neste estudo foram a cinza da casca de arroz (CCA), obtida por distintos tratamentos térmicos (300°C, 400°C, 500°C e 600°C) e a casca de ovo (CO). Desta forma, foram realizados testes preliminares comparativos em regime de batelada com o intuito de selecionar o melhor biossorbente para o tratamento, visando determinar a influência da quantidade relativa do biomaterial, da velocidade de agitação e do tempo de contato, na redução/remoção da acidez e dos íons Fe, Al e Mn. Os resultados indicaram que, as CCAs, em todas as temperaturas de calcinação, foram eficientes na remoção do Fe (>90%); no entanto, a elevação do pH das amostras e a remoção dos íons metálicos foram maiores com a CO do que com as CCAs. Os ensaios preliminares de tratamento também demonstraram a necessidade de um tratamento adicional da água fluvial impactada por DAM (AIDAM) com a CO, especialmente, para promover a redução da concentração do Mn; assim, o sistema de tratamento da AIDAM foi composto por um tratamento direto (tratamento I) e um tratamento complementar (tratamento II). Os estudos morfológicos visaram caracterizar morfológicamente a CO, antes e após o contato com a AIDAM. As partículas da CO apresentaram uma distribuição unimodal uniforme e homogênea; a área superficial e o volume do poro do biomaterial foram de 5,692 m².g⁻¹ e 0,0567 cm³.g⁻¹, respectivamente; verificou-se a modificação da estrutura morfológica da CO após contato com a AIDAM, possivelmente, associada à dissolução do carbonato de cálcio (CaCO₃); no espectro FTIR verificou-se a predominância de bandas referentes ao CaCO₃ na estrutura da CO *in natura* e saturada por metais. Para a determinação das melhores condições de tratamento, foi efetuado o planejamento fatorial, no intuito de identificar a influência das variáveis estabelecidas. Logo, em termos de eficiência na remoção dos íons Fe, Al e Mn e na redução da acidez, foi possível determinar que as

melhores condições experimentais no tratamento I consistiram na adição de 6,59 g.L⁻¹ de CO com uma velocidade de agitação de 95 rpm; já no tratamento II, atribuiu-se a dose de 28 g.L⁻¹ e agitação de 280 rpm. Os estudos isotérmicos objetivaram a análise da influência competitiva entre os íons metálicos pela superfície da CO e o mecanismo sortivo associado ao tratamento. Para isto, foram realizadas análises com a AIDAM e com soluções sintéticas mono e multicomponentes dos íons monitorados. Os resultados revelaram que o Fe foi removido via sorção e precipitação química; já no caso do Al, acredita-se que o mecanismo controlador foi a precipitação na forma Al(OH)₃ em decorrência do aumento do pH; e o Mn é fortemente influenciado pela presença de outros íons em solução, admitindo-se a possibilidade de troca iônica do íon Mn²⁺ pelo Ca²⁺ presente na superfície da CO; as capacidades de sorção dos íons Fe e Mn foram de 10,448 e 0,101 mg.g⁻¹ de casca de ovo, respectivamente; o modelo de Langmuir foi o que apresentou os melhores ajustes, sugerindo que o mecanismo de sorção inclui ligações fortes entre sorvente/sorvato característico da quimissorção. Os estudos cinéticos objetivaram encontrar o tempo ótimo de contato e o modelo matemático mais adequado. O modelo de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes aos dados experimentais; em ambos os sistemas de tratamento foi estabelecido o tempo ótimo de tratamento de 1.440 minutos. Os estudos toxicológicos possibilitaram a análise da toxicidade do efluente. Os testes para análise do efeito agudo em *Artemia sp.* apontaram que a concentração letal média (CL_{50;24h}) em AIDAM foi obtida na concentração de 22,48% e, após tratamento, a CL_{50;24h} foi de 93,75%, indicando uma redução considerável da toxicidade do efluente após ensaios de tratamento; as análises comparativas do efeito subagudo em testes de inibição do crescimento em *Lactuca Sativa* e *Allium Cepa*, também reportaram que as amostras após o tratamento com a CO não apresentaram efeitos tóxicos aos organismos-teste. Nas condições analisadas, verificou-se que a concentração de sulfato não apresentou modificações após os tratamentos, denotando que a CO não é um agente adequado para a remoção/redução deste contaminante. De uma maneira geral, foi possível destacar o caráter sustentável da presente pesquisa, que proporcionou a viabilidade do desenvolvimento de um processo eficiente e economicamente viável de transformação das águas fluviais poluídas por DAM em águas aptas ao uso não potável considerando os parâmetros analisados, agregando valor a um resíduo de baixo custo, a casca de ovo.

Palavras-chave: Drenagem Ácida Mineral (DAM). Casca de ovo. Planejamento Fatorial. Remediação. Valorização de resíduos.

ABSTRACT

Coal's acid mineral drainage (AMD) is responsible for causing serious environmental impacts to hydric resources. AMD is an effluent which possesses high acidity and sulphate, metal and metalloids concentrations. Given those characteristics, the rivers of Santa Catarina state's coal region are severely impacted by AMD, affecting aquatic life and causing drastic economical damage, as well as socio-environmental problems. The present work had the objective to evaluate the efficiency of low-cost bio-sorbents in Fe, Al and Mn ion removal and reduction of acidity, present in contaminated fluvial waters with AMD. The water used as subject to this research was collected from Sangão River (SR), located in the city of Criciúma (SC). The bio-residues tested in this study were rice husk ashes (RHA), obtained through a range of thermic treatments (300°C, 400°C, 500°C e 600°C) and egg shells (ES). Preliminary comparative tests in batch regime were carried out, aiming to select the best bio-sorbent for the treatment, with the intention of determining the influence of the relative quantity of biomaterial, agitation speed and contact time, in the reduction/removal of acidity and Fe, Al and Mn ions. The results indicated that, in the analysed conditions, rice husk ashes, in all calcination temperatures, were efficient in Fe removal (>90%); however, the rise in pH and removal of metallic ions were higher with egg shells. Preliminary essays also demonstrate the necessity of an additional treatment of fluvial water impacted by AMD (mine impacted water, MIW) with the ES, specially, in order to achieve Mn reduction; thus, the MIW treatment system was composed by a direct treatment (treatment I) and complementary treatment (treatment II). The morphological studies aimed to characterize the ES, before and after contact with MIW. ES particles presented a homogenous, uniform unimodal distribution; the superficial area and the volume of the pore of the biomaterial were, respectively, 5.692 m².g⁻¹ and 0.0567 cm³.g⁻¹; the modification of the morphological structure of ES after contact with MIW was verified, possibly associated to the dissolution of calcium carbonate (CaCO₃); FTIR spectra showed the predominance of the CaCO₃ bands in the ES *in natura* and saturated by metallic ions. In order to determine the best treatment conditions, a factorial planning intending to identify the influence of the established variables. Therefore, in terms of efficiency in the removal of Fe, Al and Mn ions and acidity reduction, it was possible to determine that the best conditions for the experiment in treatment I were the addition of 6.59 g.L⁻¹ of ES and 95 rpm of agitation speed. In treatment II, a dose of 28 g.L⁻¹ and 280 rpm was attributed. The isothermal

studies objectivized the analysis of the competitive influence between the metallic ions for the ES surface, as well as to discover the sorptive mechanism associated to the treatment. To achieve that, analysis with MIW and mono and multielement synthetic solutions of the monitored ions were carried out. The results revealed that Fe is removed through sorption and chemical precipitation, while it is believed that Al's controlling mechanism was precipitation in the form of $\text{Al}(\text{OH})_3$ due to a rise in pH. Mn removal is heavily influenced by the presence of the other ions in solution, admitting the possibility of the exchange between the Mn^{2+} ion for the Ca^{2+} present in the ES surface; the sorption capacities of the Fe and Mn ions were respectively 10.448 and 0.101 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of egg shell; the Langmuir model presented the best adjustments, suggesting that the sorption mechanism includes strong bonds between sorbent/sorbate, characteristics of chemical sorption. The kinetic studies had the goal of finding optimal contact time and the most adequate mathematic model for the experiment. Thus, the results revealed that the model of pseudo-second order offered the best adjustments to the experimental data; in both treatment systems, the optimal contact time was established in 1440 minutes. The toxicological studies allowed analysis regarding the effluent's toxicity. The essays for analysis of the acute effect in *Artemia sp.* pointed out that the average lethal concentration ($\text{CL}_{50;24\text{h}}$) in MIW was obtained in a 22.48% concentration and, after treatment, the $\text{CL}_{50;24\text{h}}$ was 93.75%, indicating a considerable reduction in toxicity of the effluent. The comparative analysis of the subacute effect in growth inhibition tests in *Lactuca Sativa* and *Allium Cepa*, also reported that the samples after treatment with ES did not present toxic effects to the test-organisms. In the analysed conditions, no changes were noticed in the concentration of sulphate after the treatment, denoting that ES is not an adequate agent to achieve removal/reduction of this contaminant. In a general manner, it was possible to highlight the sustainable character of the research, which provides viability to develop an environmentally friendly process to transform fluvial waters polluted by AMD into usable water for non-potable purposes considering the analysed parameters, adding value to a low-cost residue, egg shells.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD). Egg shells. Factorial planning. Remediation. Residue valorisation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de energia elétrica por fonte.	31
Figura 2 - Localização das microrregiões que compõem o Sul do Estado de Santa Catarina que abrangem a Bacia Carbonífera Sul Catarinense.	33
Figura 3 - Localização da região hidrográfica 10.....	35
Figura 4 – Evolução da situação do balanço hídrico das RH de Santa Catarina.	36
Figura 5 - Esquemas tetraédricos de: A) sílica cristalina (quartzo) e B) sílica não cristalina.	48
Figura 6 - Estados brasileiros produtores do ovo de galinha.....	50
Figura 7 – A) Representação esquemática da estrutura da casca de ovo; B) Microestrutura da casca de ovo	51
Figura 8 - Formas alotrópicas correspondentes à A) Calcita; B) Aragonita e; C) Vaterita - associadas a formação do carbonato de cálcio.	54
Figura 9 - Processos de adsorção e absorção.	58
Figura 10 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.....	64
Figura 11 - Classificação de isotermas por Giles et al. (1960).....	65
Figura 12 - Solubilidade teórica dos íons metálicos em função do pH.	79
Figura 13 – Planejamento metodológico dos ensaios de remediação. .	89
Figura 14 – Vista da foz do rio Sangão com o Rio Mãe Luzia 2018. .	90
Figura 15 - A) Localização; B) Trecho do Rio Sangão.....	91
Figura 16 - Análises correlatas ao estudo isotérmico.....	103
Figura 17 - Resultados comparativos das concentrações de Fe, Al e Mn obtidos antes e após o tratamento da AIDAM com a CCA _{600°C} ; condições do tratamento: dose, 10 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 min. e; temperatura, 25±2°C.....	117
Figura 18 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente ao valor do pH; nas condições do tratamento: dose, 10 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.....	120
Figura 19 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do íon Ferro [Fe]; nas condições do tratamento: dose, 10 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.	122
Figura 20 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do Alumínio [Al]; nas condições de tratamento: dose, 10 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.	123

Figura 21 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do Manganês [Mn]; nas condições de tratamento: dose, 10 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.....	124
Figura 22 – Caracterização da casca de ovo <i>in natura</i> referente a: A) tamanho e; B) distribuição do tamanho de partículas.....	130
Figura 23 - Micrografias com ampliações de 30x, 100x, 1.000x e 3.000x da CO: A) <i>in natura</i> e; B) saturada por metais; os números romanos representam a identificação do detalhe.....	135
Figura 24 – Resultados da caracterização da CO por meio de: A) micrografia da CO <i>in natura</i> e; B) análise elementar via EDS.....	136
Figura 25 – Resultados da caracterização por meio de: A) micrografia da CO saturada por metais e; B) análise elementar via EDS.....	137
Figura 26 - Espectroscopia no infravermelho do biomaterial, A) <i>in natura</i> ; B) após ensaios de saturação.....	139
Figura 27 - Distribuição dos resíduos do modelo planejado para remoção/redução dos íons A) Fe; e B) Al.....	147
Figura 28 - Distribuição dos resíduos do modelo planejado para o incremento do pH.....	148
Figura 29 - Resultados para remoção do Fe apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.....	149
Figura 30 - Resultados para remoção do Al apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.....	150
Figura 31 - Resultados para o incremento do pH mediante a; A) curva de contorno e a; B) superfície de resposta.....	151
Figura 32 - Distribuição de resíduos para a redução do íon Mn.....	155
Figura 33 - Resultados para remoção do Mn apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.....	157
Figura 34 – Modelos isotérmicos de Langmuir; A) Fe-AIDAM; B) Al-AIDAM; C) Mn-AIDAM; D) Fe-SS; E) Al-SS; F) Mn-SS.....	161
Figura 35 - Análise comparativa da influência e interação do íon Fe nas condições de SS _(multi) velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; SS _(mono) – velocidade de agitação=100 rpm e tempo de contato=45 min; ambos em T=25±2°C.....	170
Figura 36 - Análise comparativa da influência e interação do íon Al nas condições de SS _(multi) velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; SS _(mono) – velocidade de agitação=100 rpm e tempo de contato=10 min; ambos em T=25±2°C.....	171

Figura 37 - Análise comparativa da influência e interação do íon Mn nas condições de SS _(multi) velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; SS _(mono) – velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=360 min; ambos em T=25±2°C.....	172
Figura 38 - Análise comparativa da relação influência/dependência dos íons Fe, Al e Mn na remoção das espécies catiônicas, com SS _(multi) , nas condições de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min.....	173
Figura 39 - Variação da concentração dos íons Fe e Al nas condições do tratamento, tais como: – Dose: 4 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação: 100 rpm; temperatura: 25±2°C e; tempo de contato total de A) 2.880 min. Detalhe da variação temporal; B) 60 min. de tratamento. Onde, C _t representa a concentração do íon no tempo e C ₀ a concentração inicial do íon.	175
Figura 40 - Variação da concentração do Al em função do tempo de contato entre CO/AIDAM; A) considerando o tempo total de 2.880 min.; B) análise cinética dos primeiros 60 min.	177
Figura 41 - Variação da concentração do Fe em função do tempo de contato entre CO/AIDAM; A) com o tempo total de 2.880 min.; B) análise cinética dos primeiros 250 min.	179
Figura 42 - Variação da concentração do íon Mn nas condições do tratamento, tais como: – Dose: 25 g.L ⁻¹ ; velocidade de agitação: 250 rpm; temperatura: 25±2°C e; tempo de contato total de 3.880 min.	180
Figura 43 - Cinéticas de pseudo-primeira ordem dos íons: A) Fe; B) Al; C) Mn e pseudo-segunda ordem dos íons: D) Fe; E) Al e F) Mn.....	184
Figura 44 - Cinéticas de difusão intrapartícula dos íons: A) Fe; B) Al; C) Mn e equação de Elovich: D) Fe; E) Al e F) Mn.	185
Figura 45 - Modelo de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal em teste de sobrevivência aguda utilizando a <i>Artemia sp.</i> , em avaliação da toxicidade da AIDAM.....	191
Figura 46 - Modelo de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal em teste de sobrevivência aguda utilizando a <i>Artemia sp.</i> , em avaliação da toxicidade do efluente tratado.	192
Figura 47 - Teste do efeito subagudo em <i>L. sativa</i> no efluente bruto da AIDAM.	193
Figura 48 - Teste do efeito subagudo em <i>L. sativa</i> no efluente após ensaios de tratamento.	197
Figura 49 - Teste do efeito subagudo em organismos de <i>A. Cepa</i> mediante o contato com a AIDAM.	202
Figura 50 - Teste do efeito subagudo em organismos de <i>A. Cepa</i> em contato com o efluente após o tratamento com a casca de ovo.	205
Figura 51 - Plano estratégico de obtenção do biomaterial.	214

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais efeitos toxicológicos de metais e metaloides em humanos.	40
Quadro 2 - Sistemas de controle e/ou tratamento da DAM.	44
Quadro 3 - Síntese de pesquisas com cinza da casca de arroz na adsorção de íons metálicos.	49
Quadro 4 - Síntese de pesquisas com casca de ovo na adsorção de íons metálicos.	56
Quadro 5 - Amparo legal relacionado aos recursos hídricos.	86
Quadro 6 - Parâmetros monitorados e suas respectivas metodologias e faixas de detecção.	96
Quadro 7 - Modelos matemáticos utilizados no estudo isotérmico. ..	106
Quadro 8 - Modelos matemáticos de cinética utilizados nos processos de tratamento I e II.	108
Quadro 9 – Comparação da área superficial e porosidade encontradas neste e em outros estudos utilizando materiais adsorventes.	132
Quadro 10 - Estudos isotérmicos comparativos realizados com materiais residuais - Em destaque os íons metálicos monitorados neste estudo. 167	
Quadro 11 - Classificação dos corpos hídricos quanto aos seus usos preponderantes – O “X” representa a classe máxima exigida para o uso pretendido e o símbolo “•” associa que a destinação também pode ser atribuída à classe, indicando o mínimo requerido.	213

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da casca de ovo e membrana da casca de ovo.	53
Tabela 2 - Resumo das condições de tratamento referentes à seleção do biorresíduo.....	98
Tabela 3 - Parâmetros estabelecidos nos tratamentos I e II.....	99
Tabela 4 - Matriz de dados do DCCR para os tratamentos I e II.....	102
Tabela 5 - Níveis das variáveis independentes no DCCR.	102
Tabela 6 - Reagentes utilizados na composição da solução sintética com as suas respectivas concentrações finais.	104
Tabela 7 – Resumo dos parâmetros do estudo isotérmico.....	105
Tabela 8 - Parâmetros estabelecidos no estudo cinético para os tratamentos I e II.	107
Tabela 9 - Proporções referentes à composição da amostra - Efeito agudo em <i>Artemia sp.</i>	110
Tabela 10 - Proporções referentes à composição da amostra - <i>Lactuca Sativa</i>	111
Tabela 11 - Proporções referentes à composição da amostra - <i>Allium Cepa L.</i>	113
Tabela 12 - Caracterização das amostras de água do Rio Sangão e a chuva acumulada no período de cinco dias anteriores à coleta.....	115
Tabela 13 - Variação do valor do pH em função da dose de CO e do tempo de contato – pH inicial=3,4.	125
Tabela 14 - Efeito do tempo de contato e da velocidade de agitação nos tratamentos.	127
Tabela 15 - Composição da CO <i>in natura</i> - análise de EDS.	136
Tabela 16 - Composição da CO saturada - análise de EDS.....	137
Tabela 17 - Resultados da matriz referente ao planejamento fatorial 2 ² para o tratamento direto da AIDAM.	142
Tabela 18 - Efeitos estimados para redução dos íons A) Fe, B) Al e no valor do C) pH.....	143
Tabela 19 - Análise de variância para remoção/redução dos íons Fe e Al e no incremento do valor do pH.	146
Tabela 20 - Valores críticos de máxima eficiência de redução/remoção dos íons monitorados e para o aumento do pH.....	152
Tabela 21 - Resultados da matriz referente ao planejamento fatorial 2 ² para o tratamento complementar da AIDAM.....	154
Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção/ redução do íon Mn.....	154
Tabela 23 - Análise de variância para remoção/redução do íon Mn. .	156
Tabela 24 - Valores de máxima eficiência na redução do Mn.....	158

Tabela 25 - Parâmetros isotérmicos de regressão linear do efluente da AIDAM.....	165
Tabela 26 - Parâmetros isotérmicos de regressão linear do efluente da solução sintética.....	166
Tabela 27 - Concentração dos metais em t=30 min. e t=60 min.	178
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos e seus respectivos valores de determinação para os modelos estudados.	187
Tabela 29 - Parâmetros físico-químicos da AIDAM e da água fluvial após ensaios de tratamento com a casca de ovo.....	190
Tabela 30 - Determinação da capacidade de desenvolvimento das raízes da espécie <i>L. sativa</i> em ensaios utilizando a AIDAM.....	194
Tabela 31 - A análise de variância dos bioensaios realizados com a espécie bioindicadora <i>L. sativa</i> para verificação do efeito subagudo em AIDAM.....	195
Tabela 32 – Teste de Tukey utilizando o organismo-teste <i>L. sativa</i> mediante exposição ao efluente da AIDAM – Em destaque os dados significativos.....	196
Tabela 33 - Determinação da capacidade de desenvolvimento das raízes da espécie <i>L. sativa</i> utilizando o efluente após tratamento.	198
Tabela 34 - A análise de variância dos bioensaios realizados com a espécie bioindicadora <i>L. sativa</i> para verificação do efeito subagudo do efluente após tratamento com a CO.....	199
Tabela 35 - Teste de Tukey utilizando a espécie <i>L. sativa</i> em ensaios com o efluente após tratamento com o biorresíduo da casca de ovo.	200
Tabela 36 - Análise de variância dos dados experimentais referentes aos testes de fitotoxicidade em <i>Allium Cepa L.</i> mediante exposição com a AIDAM - ANOVA dos valores obtidos A) no peso médio e no; B) comprimento médio das raízes.....	203
Tabela 37 - Teste de Tukey em teste do efeito subagudo em <i>Allium Cepa L.</i> em o contato com a AIDAM - A) do peso e do; B) comprimento médio das raízes.....	204
Tabela 38 - Análise de variância dos dados experimentais referentes aos testes de fitotoxicidade em <i>Allium Cepa L.</i> mediante exposição com o efluente tratado - ANOVA dos valores obtidos A) no peso médio e no; B) comprimento médio das raízes.....	206
Tabela 39 - Teste de Tukey em teste do efeito subagudo em <i>Allium Cepa L.</i> mediante o contato com o efluente tratado, considerando os valores amostrais: A) do peso e do; B) comprimento médio das raízes.	207
Tabela 40 - Resultados dos ensaios de tratamento I e II (efluente final) da AIDAM, associado aos valores máximos permitidos (VMP) pela Resolução do CONAMA 357/2005.....	211

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AIDAM	Água Impactada pela Drenagem Ácida Mineral
ANOVA	Análise de Variância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
AMREC	Associação dos Municípios da Região Carbonífera
AMUREL	Associação dos Municípios da Região de Laguna
AMESC	Associação dos Municípios do Extremo Sul Catarinense
BHA	Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá
BHT	Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão
BHU	Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CO	Casca de Ovo
CCA	Cinza da Casca de Arroz
CL ₅₀	Concentração Letal Média
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRR	Crescimento relativo da raiz
DCCR	Delineamento do Composto Central Rotacional
DCC	Delineamentos do Compostos Centrais
DBO	Demanda Bioquímica por Oxigênio
DQO	Demanda Química por Oxigênio
DOE	Design of Experiments
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
DAM	Drenagem Ácida Mineral
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EDS / EDX	Espectrometria de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
GRS	Germinação Relativa de Sementes
IG	Índice de Germinação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
IMA	Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia

IARC	International Agency for Research on Cancer
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPF	Ministério Público Federal
NBR	Norma Técnica Brasileira
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
PNRH	Plano Estadual de Recursos Hídricos de Santa Catarina
RH	Região Hidrográfica
RIMA	Relatório de Impacto Ambiental
SC	Santa Catarina
SNGRH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
FAU	Unidade de Atenuação de Formazina
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	27
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....	27
1.2 OBJETIVOS	29
1.2.1 Objetivo Geral.....	29
1.2.2 Objetivos Específicos	29
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 CARVÃO MINERAL.....	30
2.2 BACIA CARBONÍFERA SUL CATARINENSE	32
2.2.1 Passivo ambiental.....	34
2.2.1.1 Recursos Hídricos	35
2.3 DRENAGEM ÁCIDA MINERAL (DAM) DA MINERAÇÃO DO CARVÃO	37
2.3.1 Mecanismos de geração	37
2.3.2 Riscos Toxicológicos.....	39
2.3.3 Sistemas de tratamento.....	44
2.4 BIORRESÍDUOS.....	46
2.4.1 Cinza da Casca de Arroz (CCA).....	46
2.4.1.1 Sílica (SiO ₂)	47
2.4.1.2 Aplicações da cinza da casca de arroz	48
2.4.2 Casca de Ovo (CO) de galinha	50
2.4.2.1 Carbonato de Cálcio (CaCO ₃).....	53
2.4.2.2 Aplicações da casca de ovo de galinha	56
2.5 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	57
2.5.1 Processos de sorção	57
2.5.1.1 Equilíbrio de adsorção.....	63
2.5.1.2 Cinética de sorção	72
2.5.2 Processos de neutralização e precipitação química.....	78
2.6 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS PELO MÉTODO DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	79

2.6.1	Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR)	81
2.7	TOXICOLOGIA AMBIENTAL	82
2.7.1	Análise toxicológica utilizando a <i>Artemia sp.</i>	84
2.7.2	Testes de fitotoxicidade utilizando a <i>Allium Cepa L.</i>	84
2.7.3	Testes de fitotoxicidade utilizando a <i>Lactuca Sativa L.</i>	85
2.8	MARCO LEGISLATIVO APLICÁVEL.....	85
CAPÍTULO III – METODOLOGIA		87
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	90
3.2	PROCEDIMENTOS PADRONIZADOS	91
3.2.1	Coleta da AIDAM	91
3.2.2	Preparação dos biorresíduos	92
3.2.2.1	Cinza da casca de arroz (CCA).....	92
3.2.2.2	Casca de ovo (CO).....	93
3.2.3	Ensaio de remediação dos poluentes - Padronização	94
3.2.4	Determinação dos parâmetros físico-químicos antes e após o tratamento	95
3.3	ENSAIOS PRELIMINARES DE TRATAMENTO.....	97
3.3.1	Eficiência na redução da acidez e de poluentes metálicos presentes na AIDAM	97
3.3.2	Determinação do pH pela casca de ovo	98
3.3.3	Dimensionamento dos sistemas de tratamentos I e II	99
3.4	ESTUDOS MORFOLÓGICOS DO BIORRESÍDUO.....	100
3.5	OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO.....	100
3.6	ESTUDOS ISOTÉRMICOS	103
3.6.1	Modelos Matemáticos – Análise isotérmica	106
3.7	ESTUDOS CINÉTICOS.....	107
3.7.1	Modelos Matemáticos - Análise cinética	108
3.8	ESTUDOS TOXICOLÓGICOS	108
3.8.1	Teste de toxicidade aguda em <i>Artemia sp.</i>	110
3.8.2	Testes de fitotoxicidade subaguda em <i>Lactuca sativa</i>	111

3.8.3	Testes de fitotoxicidade subaguda de <i>Allium cepa L.</i>	112
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		114
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO SANGÃO.....	114
4.2	ENSAIOS PRELIMINARES.....	116
4.2.1	Análise do potencial dos biorresíduos no tratamento da AIDAM	116
4.2.2	Análise da capacidade de neutralização do efluente ácido pela CO	125
4.2.3	Layout do sistema de tratamento da AIDAM pela CO .	126
4.2.4	Conclusões preliminares - Testes comparativos de tratamento.....	128
4.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA CASCA DE OVO	129
4.3.1	Distribuição do tamanho de partículas (DTP).....	129
4.3.2	Caracterização morfológica e micro estrutural da CO .	131
4.3.2.1	Determinação da área superficial e da porosidade – BET...	131
4.3.2.2	Análise comparativa da morfologia da superfície da CO – MEV e EDS	133
4.3.2.3	Determinação dos grupos funcionais na CO – FTIR	138
4.3.3	Conclusões preliminares – Estudos morfológicos.....	140
4.4	OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS PELO MÉTODO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	141
4.4.1	Planejamento fatorial 2 ² - Tratamento I da AIDAM.....	141
4.4.2	Planejamento fatorial 2 ² - Tratamento II da AIDAM ...	153
4.4.3	Conclusões preliminares – Planejamento experimental	158
4.5	ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE TRATAMENTO	159
4.5.1	Mecanismo sortivo de remoção dos íons metálicos	160
4.5.2	Influência e interação entre os íons metálicos.....	168
4.5.3	Conclusões preliminares – Estudos isotérmicos	174
4.6	ESTUDOS CINÉTICOS DE TRATAMENTO	175
4.6.1	Análise cinética – Tratamento I da AIDAM.....	175

4.6.2	Análise cinética – Tratamento II da AIDAM.....	180
4.6.3	Modelagem matemática aplicada à cinética química	182
4.6.4	Conclusões preliminares – Estudos cinéticos.....	189
4.7	ANÁLISE TOXICOLÓGICA	189
4.7.1	Análise do efeito agudo em <i>Artemia sp.</i>	190
4.7.2	Testes do efeito subagudo em <i>Lactuca sativa</i>	193
4.7.3	Testes de fitotoxicidade em <i>Allium Cepa L.</i>	201
4.7.4	Conclusões preliminares – Estudos toxicológicos	208
4.8	ANÁLISE DA SUSTENTABILIDADE DO PROCESSO DE TRATAMENTO	209
4.8.1	Aproveitamento da água fluvial para fins secundários não potáveis	210
4.8.2	Valorização de resíduos.....	214
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES		215
CAPÍTULO VI – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		218
REFERÊNCIAS.....		219

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

O crescimento da população acompanhado pela demanda por produtos, em vista dos padrões de consumo e produção, resulta no aumento da exploração dos recursos naturais e da quantidade de resíduos sólidos gerados. A poluição atinge proporções alarmantes, afetando os rios, lagos, zonas estuarina e costeira, causada, especialmente, por despejos industriais, agrícolas e urbanos sem tratamento prévio. Os lançamentos de efluentes não tratados proporcionam efeitos deletérios à fauna, flora e riscos à saúde humana. Desta forma, trata-se de um modelo de desenvolvimento que não se sustenta, que consome materiais a um ritmo acelerado e degrada o meio ambiente de forma devastadora.

O extremo sul do estado de Santa Catarina é considerado um importante polo extrativista mineral, em decorrência das extensas jazidas do minério de carvão. Esta atividade é responsável pela base econômica de diversos municípios, impulsionando a geração de renda e empregos. Historicamente, este segmento extrativo mineral foi responsável por graves danos ambientais causados na região. As grandes áreas com disposição inadequada de rejeitos afetam à qualidade do solo, poluem as águas subterrâneas com a lixiviação de substâncias tóxicas e degradam os corpos hídricos superficiais, alterando a dinâmica do ecossistema aquático. Devido aos severos impactos ambientais, há o agravamento do estado de vulnerabilidade social e cultural que afeta comunidades inteiras de pescadores, ribeirinhos, povos indígenas e quilombolas, que necessitam dos recursos de boa qualidade como fonte de renda e/ou alimentação. Este cenário contribui para o desenvolvimento de graves prejuízos econômicos e problemas socioambientais na região.

Neste contexto, a Drenagem Ácida Mineral (DAM) é um dos mais importantes problemas ambientais decorrentes da atividade de mineração. No caso do carvão mineral, a DAM apresenta como principais características o baixo valor do pH, presença de sulfatos e íons metálicos em elevadas concentrações (Cd, Cu, Fe, Mn, Al, Zn, Ni, Co, Pb, etc.). Este efluente ácido, que contém íons metálicos potencialmente tóxicos para vida aquática, possui a capacidade de alterar de forma significativa o equilíbrio ecológico do ambiente, com impactos deletérios na qualidade da água e no sedimento.

A situação hídrica da região, que já se encontra em estado crítico, é agravada pelos conflitos pelo uso da água. De acordo com o Plano

Estadual de Recursos Hídricos, os rios da região do Extremo Sul Catarinense (RH-10) estão severamente impactados, apresentando problemas quali-quantitativos; as altas demandas de água para a irrigação, sobretudo no intenso cultivo do arroz irrigado, são maiores que a disponibilidade necessária para atender o setor (SANTA CATARINA, 2018). Esta conjuntura denota um cenário alarmante, no qual o aumento da demanda hídrica pelos usos múltiplos – abastecimento público, irrigação, indústrias – não é compatível com a qualidade dos corpos d'água da região.

De fato, o desafio visando a sustentabilidade, dentro da visão sistêmica é grande. A questão ambiental prevalece e demanda urgência nas medidas de proteção e conservação dos recursos naturais. A estrutura social, por sua vez, necessita que os atores envolvidos estejam engajados em promover o alcance da justiça social, de modo que as políticas públicas sejam voltadas para a obtenção universal, equânime e sustentável dos recursos naturais. Frente a esta perspectiva, nas últimas décadas, uma nova consciência ambiental vem ganhando espaços cada mais expressivos. Dentre esta concepção, o consumo racional dos recursos naturais, o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e a busca por novas técnicas de aproveitamento de materiais de baixo custo, têm sido tema de diversas pesquisas que objetivam proporcionar um modelo de desenvolvimento que respeite o equilíbrio dinâmico do ecossistema.

A valorização de resíduos é uma forma sustentável que reduz a exploração dos recursos ambientais, aumenta a vida útil dos aterros, favorece a gestão e gerenciamento e garante a destinação/disposição ambientalmente adequada dos materiais. Desta forma, agregar valor a um material residual é reconhecer o seu potencial e o seus inúmeros benefícios, tanto na esfera ambiental, como no econômico e social.

A remediação de águas impactadas pela DAM, que resulta em uma água com qualidade dentro dos padrões exigidos pela legislação e apta ao uso para fins secundários não potáveis, auxilia na redução da pressão e demanda sobre os mananciais de água e proporciona o abastecimento para a população de forma quantitativa e qualitativa.

É diante deste cenário que a força motivadora deste trabalho está inserida, na busca por novas técnicas que tenham como princípio o uso e valorização de um material já disponível, aliado ao tratamento de um passivo ambiental da mineração de carvão. Desta forma, ressalta-se o caráter sustentável do presente estudo, que visa tornar a água fluvial impactada por DAM, apta ao uso secundário não potável, por meio de um tratamento com material residual, atualmente sem valor agregado, desenvolvendo um sistema de remediação de baixo custo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do uso de biossorventes de baixo custo na remoção de íons metálicos e na redução da acidez das águas fluviais contaminadas com drenagem ácida mineral, pretendendo obter, após ensaios de tratamento, uma água apta para o uso secundário não potável que atenda os padrões exigidos pela legislação.

1.2.2 Objetivos Específicos

- i. Avaliar o desempenho de dois biorresíduos, cinza da casca de arroz e casca de ovo, atualmente sem valor agregado, no tratamento da água do rio Sangão, discutindo os possíveis mecanismos químicos e físico-químicos envolvidos;
- ii. Caracterizar morfológicamente o biossorvente selecionado (casca de ovo), mediante a análise microestrutural do biorresíduo *in natura* e após o tratamento da água fluvial contaminada com drenagem ácida mineral;
- iii. Efetuar ensaios em regime de batelada com o propósito de encontrar as melhores condições de tratamento para a remoção/redução da acidez e dos íons Fe, Al e Mn, por meio de métodos estatísticos;
- iv. Analisar, mediante estudos isotérmicos, a capacidade de sorção dos íons Fe, Al e Mn pela casca de ovo *in natura* e verificar os mecanismos sortivos atrelados aos processos de tratamento da água impactada por DAM;
- v. Encontrar o tempo ótimo de contato da água fluvial poluída do rio Sangão com o biorresíduo selecionado, bem como determinar os parâmetros cinéticos envolvidos nos processos de remediação;
- vi. Avaliar a eficácia do tratamento proposto por meio do estudo da toxicidade aguda e subaguda da água do rio Sangão antes e após tratamento;
- vii. Enquadrar a água resultante do processo de tratamento com base nos padrões estabelecidos pela Resolução do CONAMA 357/2005 nos limites referentes à classificação de águas doces de classe III, bem como correlacionar com os possíveis e viáveis tipos de uso.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido originado a partir da decomposição da matéria orgânica. O período carbonífero (359 – 299 M.a¹) também denominado de “período dos anfíbios”, foi um marco para a formação de grande parte das jazidas de carvão que atualmente são exploradas (CARVALHO; CRUZ, 2008). O seu desenvolvimento foi propiciado, principalmente, em virtude do ambiente úmido e da presença de grande quantidade de matéria orgânica.

Considerado uma rocha sedimentar, o carvão mineral foi formado a partir de determinadas condições ambientais. Devido a diferentes fatores como a temperatura e a pressão em um ambiente desprovido de ar, os restos de vegetais ao decorrer do tempo geológico foram solidificados e perderam o oxigênio e o hidrogênio contidos na matéria. Assim, houve o enriquecimento do carbono em um processo denominado de carbonificação (BORBA, 2001).

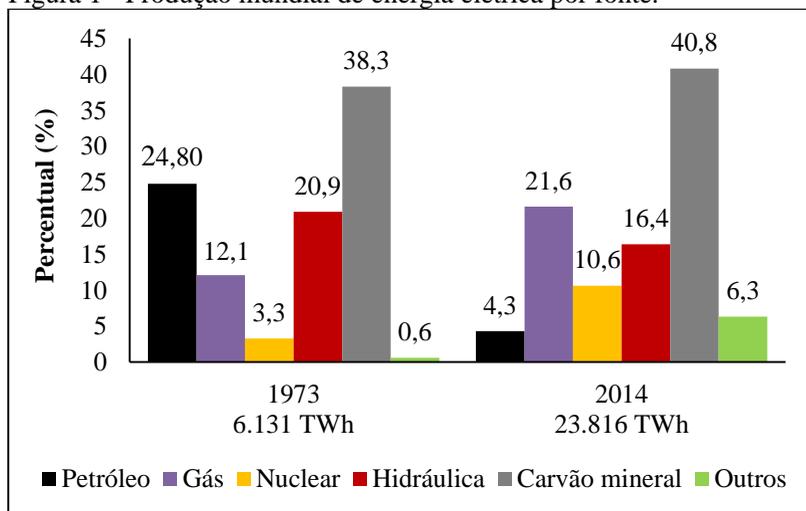
O carvão mineral é classificado conforme suas propriedades químicas e o teor de carbono contido no material. Portanto, atualmente existem quatro especificações de carvão mineral, a saber: I) a turfa, composta por cerca de 55 a 60% de carbono, sendo caracterizada por ser um material recém transformado que apresenta elevada umidade em sua composição; II) o lignito que possui, aproximadamente, de 67 a 78% de carbono, considerado um carvão jovem formado sob condições baixas de temperatura e pressão, qualificado pelo seu baixo teor de enxofre e ainda pela presença de uma considerável quantidade de umidade; III) o betuminoso composto por cerca de 80 a 90% de carbono, considerado o carvão mais abundante em termos de reservas, originado em condições ideais de temperatura e pressão, caracterizado por baixo teor de umidade e pelo elevado poder calorífico. Em contrapartida, como desvantagem, possui um alto teor de enxofre em sua composição e; IV) o antracito que é considerado o carvão mais antigo em termos de formação, apresenta um baixo teor de umidade, elevado poder calorífico e um considerável percentual de carbono de 96%. Embora seja o mais enriquecido em termos de estrutura, existem poucas reservas disponíveis (HINRICHS; KLEINBACH, 2009).

¹ Refere-se a sigla “M.a” o significado de milhões de anos ou “*mega annum*”, uma unidade de tempo geológico.

Historicamente, sabe-se que o carvão mineral já era conhecido desde os primórdios da civilização. Os povos de Gália utilizavam o carvão como fonte de combustível no ano 80 a.C, já os saxões em terras britânicas, enriqueciam suas terras com a turfa para produção de alimentos (GOMES; FILHO ORLANDI, 2008). Apesar de ser um combustível poluente, o carvão continua desempenhando um papel importante como fonte de energia. Principalmente, pela quantidade de material existente e a sua aplicabilidade na geração de energia elétrica, nas siderurgias com a fabricação de ferro e aço e nos mais diversos usos industriais. Em contrapartida, existe uma maior preocupação mundial com efeitos ambientais causados por esta fonte, em especial, com as emissões de CO₂ na atmosfera e com os efeitos deletérios que o efluente oriundo da mineração pode causar aos recursos hídricos.

De acordo com BP Statistical Review of World Energy (2017), no ano de 2016 o consumo mundial de energia primária oriunda do carvão mineral ficou em segundo lugar com um percentual de 28,11%, atrás apenas do petróleo (33,28%). Entretanto, na geração de energia elétrica, o carvão mineral apresentou um contexto interessante ao longo dos anos, sendo que no ano de 1973 o consumo desta fonte de energia foi de 38,3% com uma produção de, aproximadamente, 2.329 TWh (*Terawatt-hora*); este número aumentou para 40,8% em 2014, cuja produção aproximada foi de 9.716 TWh (Figura 1) (EPE, 2017).

Figura 1 - Produção mundial de energia elétrica por fonte.



Fonte: Adaptado de EPE (2017).

Portanto, o carvão mineral representa a principal fonte primária utilizada para geração de energia elétrica no mundo (EPE, 2017). A abundância desta fonte de energia, associada com os avanços tecnológicos dos últimos anos e o crescimento esperado da demanda de energia, principalmente no setor elétrico, são fatores que fortalecem a visão de expansão da energia termoelétrica movida a carvão.

A matriz energética brasileira é composta por um percentual significativo de fontes renováveis (43,5%), principalmente, pelo vasto patrimônio hídrico do país. Neste contexto, é importante considerar que a parcela reservada para as fontes não renováveis de energia (56,5%) é representada por 5,5% por carvão mineral, e que a capacidade instalada de geração de energia elétrica por termoelétricas movidas por esta fonte aumentou de 1.415 MW (*megawatt*) em 2007 para 3.389 MW em 2016 (EPE, 2017). Este incremento pode ser explicado pelo avanço tecnológico de remoção de impurezas contidas no carvão e o máximo aproveitamento do combustível.

Os estados brasileiros produtores do carvão mineral estão situados na região sul do país, sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor (61,5%) seguido dos estados de Santa Catarina (37,3%) e Paraná (1,2%) (EPE, 2017).

2.2 BACIA CARBONÍFERA SUL CATARINENSE

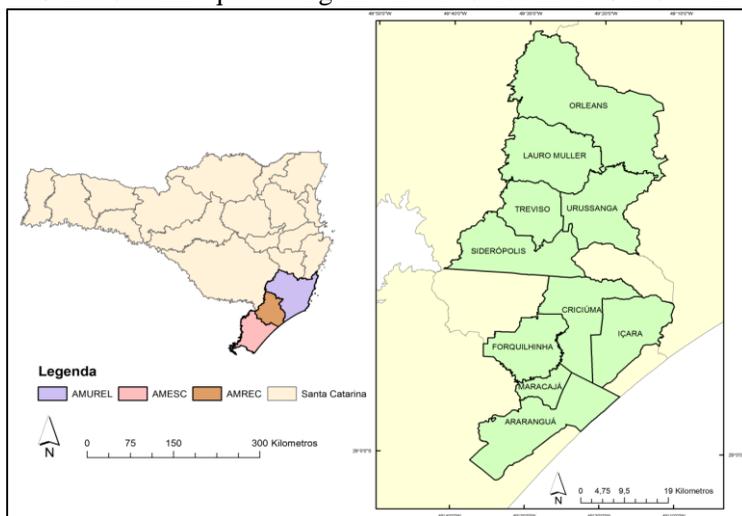
O Sul do estado de Santa Catarina abrange uma área de 9.049 km² (aproximadamente, 9,8% da área total do Estado) (MILIOLI et al., 2004), distribuída entre os 45 municípios que estão divididos em três microrregiões que contemplam a Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC), Associação dos Municípios do Extremo Sul Catarinense (AMESC) e a Associação dos Municípios da Região de Laguna (AMUREL). Na região carbonífera, o carvão mineral teve um papel primordial no desenvolvimento de diversas cidades, fato que transformou o cenário com aspectos positivos e negativos sob o ponto de vista ambiental, social e econômico. Sabe-se que muitos setores foram impulsionados pelo advento da atividade mineradora na região; no entanto, juntamente com o progresso da economia, os passivos ambientais e socioambientais causados pela mineração de carvão estão refletidos até hoje nos diversos compartimentos ambientais.

Esta riqueza mineral foi formada há milhões de anos, mais precisamente no período Permiano (299–251 M.a.). No que concerne em termos geológicos, o carvão conhecido na região pertence à Formação

Rio Bonito associado ao Grupo Guatá, que ocorre na porção inferior de uma extensa bacia sedimentar (1,2 milhões de km²) denominada de “Bacia Sedimentar do Paraná”, sendo esta formada no interior de uma placa geológica que propiciou a deposição lenta e contínua das camadas de sedimentos (GOMES; FILHO ORLANDI, 2008).

A bacia carbonífera sul catarinense está localizada na região sudeste do estado de Santa Catarina ocupando, aproximadamente, 10% da superfície total do estado, sendo considerada uma das maiores reservas de carvão mineral brasileiro, com comprimento superior à 85 km e largura entre 5 a 20 km (CASTILHOS; FERNANDES, 2011). Situada entre os paralelos 28°48’25” e 28°23’54” e meridianos 49°33’38” e 49°15’11”, possui uma extensão total de 1.850 km², que contempla, na região sul do estado de Santa Catarina, os municípios de Araranguá, Maracajá, Içara, Forquilha, Urussanga, Treviso, Siderópolis, Criciúma, Orleans e Lauro Müller (Figura 2) (NASCIMENTO et al., 2002; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). Em termos de recursos hídricos, a região carbonífera abrange três importantes bacias hidrográficas: a Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHA), a Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga (BHU) e a Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão (BHT).

Figura 2 - Localização das microrregiões que compõem o Sul do Estado de Santa Catarina que abrangem a Bacia Carbonífera Sul Catarinense.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

2.2.1 Passivo ambiental

A região sul de Santa Catarina, conforme já mencionado, é fortemente marcada pela atividade de mineração de carvão mineral. Sabe-se que durante anos extensas áreas foram mineradas com o objetivo principal voltado para os interesses econômicos, omitindo-se das responsabilidades ambiental e social inerentes às estas atividades. As consequências deletérias desta negligência são marcantes em áreas que se encontram seriamente comprometidas, com a perda da cobertura do solo, sedimentos, recursos hídricos superficiais e subterrâneos contaminados, além dos danos causados no meio biótico. Assim, os problemas ambientais, sociais e os prejuízos econômicos atingem proporções alarmantes, de tal modo que a Região Sul do Estado de Santa Catarina foi classificada por meio do Decreto nº 85.206/1980 como 14ª Área Crítica Nacional em termos de controle e poluição ambiental (BRASIL, 1980).

No solo, a lavra² a céu aberto ocasionou sérios danos ao meio ambiente, sobretudo, intensificada pela utilização do equipamento conhecido como *Dragline Marion*. A operação da *Dragline Marion* promoveu a inversão da camada do solo, ou seja, os horizontes superiores (i.e., solo fértil composto por material orgânico, arenitos, siltitos, argila, entre outros) foram soterrados pelo material piritoso, impedindo a capacidade regenerativa e reprodutiva da área. Estima-se que 1.460 hectares de terras férteis foram devastadas durante os 30 anos de sua operação (ALEXANDRE, 1999). Resumidamente, a disposição inadequada de rejeitos, além de causar efeitos adversos no solo, afeta à fauna, flora e as águas superficiais e subterrâneas com a lixiviação de substâncias tóxicas.

Subsidência é um termo amplamente utilizado para descrever o processo de rebaixamento da superfície da terra resultante da atividade de mineração subterrânea (ou de profundidade) (DUMONTELLE et al., 1981). No caso das minas de carvão, este aspecto pode ser agravado em virtude à grande extensão de áreas em que ocorre a extração do minério. Inclusive, a subsidência é favorecida devido ao colapso das camadas que compõem o teto e/ou os pilares (i.e., fração não minerada que proporciona a sustentação da mina) (BAUER, 2006).

² Refere-se ao conjunto de operações coordenadas que objetiva o aproveitamento industrial da jazida, considerando as etapas de extração das substâncias minerais úteis até o beneficiamento – Código de mineração (BRASIL, 1967).

Embora seja um assunto pouco estudado no Brasil, alguns autores como Ruiz et al. (2014) ressaltam que esta problemática cria conflitos socioambientais devido aos seus inúmeros efeitos colaterais, destacando-se entre estes a dissensão pelo uso do solo, a exposição aos riscos e os prejuízos econômicos causados por danos na estrutura física das propriedades. Estes eventos de subsidência têm sido evidenciados na região de Criciúma (SC), favorecidos pela expansão urbana e o surgimento de novos bairros localizados sobre antigas áreas mineradas (CORRÊA, 2015).

2.2.1.1 Recursos Hídricos

Para contemplar melhor a situação dos recursos hídricos da região, é necessário enfatizar que de acordo com a Lei estadual 10.949/1998 (SANTA CATARINA, 1998), o estado de Santa Catarina está dividido em dez Regiões Hidrográficas (RH) (Figura 3).

Figura 3 - Localização da região hidrográfica 10.



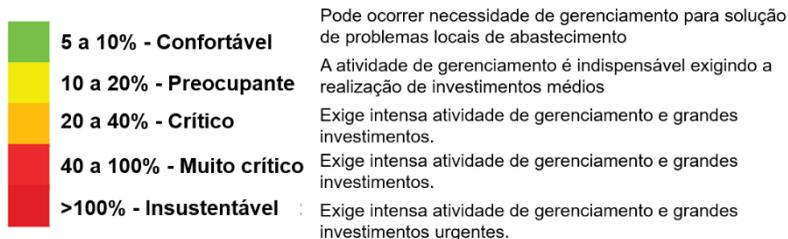
Fonte: Santa Catarina (2018).

A Região Hidrográfica do Extremo Sul Catarinense (RH-10) localizada no extremo sul do litoral do estado, possui uma área total de aproximadamente 4.992 km², englobando a bacia hidrográfica do Rio

Urussanga, a bacia hidrográfica do Rio Araranguá e bacia hidrográfica dos afluentes do Rio Mampituba (SANTA CATARINA, 2018).

De acordo com o “Plano estadual de recursos hídricos de Santa Catarina – PNRH/SC (2018)”, a situação dos recursos hídricos do Estado é preocupante. A tendência observada nos últimos anos é o aumento da demanda pelo uso da água, em virtude dos seus usos múltiplos (e.g., agropecuária, agricultura, indústria, abastecimento, etc.). Partindo deste pressuposto e considerando-se que nenhuma medida de intervenção seja realizada, o cenário é que praticamente todas as RH apresentarão níveis críticos com relação à quantidade e qualidade da água (Figura 4). Cabe destacar que a RH-10, apresentou os resultados mais alarmantes em termos de quantidade e qualidade dos recursos hídricos, sendo apontada pela classificação como “insustentável”. De fato, os dados são preocupantes, demonstrando que o modelo de desenvolvimento atual aliado à falta de medidas de prevenção e/ou remediação dos sistemas hídricos, pode acarretar na escassez dos recursos e, conseqüentemente, no aumento dos conflitos pelo uso da água.

Figura 4 – Evolução da situação do balanço hídrico das RH de Santa Catarina.



Região Hidrográfica	Quantitativo			Qualitativo		
	2019	2023	2027	2019	2023	2027
RH1	24%	30%	39%	279%	291%	303%
RH2	14%	21%	33%	200%	202%	205%
RH3	23%	36%	63%	44%	45%	45%
RH4	7%	9%	14%	180%	187%	194%
RH5	14%	27%	65%	55%	58%	62%
RH6	40%	47%	59%	110%	115%	114%
RH7	35%	44%	58%	222%	236%	244%
RH8	28%	37%	59%	270%	288%	294%
RH9	24%	31%	49%	228%	251%	278%
RH10	164%	173%	204%	437%	487%	536%

Fonte: Santa Catarina (2018).

O sistema hídrico da região 10 é um dos mais afetados, apresentando baixos valores de pH, intensa carga de poluentes (íons metálicos e sulfatos) e problemas de assoreamento. Estima-se que dois terços dos rios e córregos da região estão seriamente impactados (ALEXANDRE, 1999). Devido ao comprometimento dos recursos hídricos, são evidenciados vários problemas sociais e prejuízos econômicos, que acarretam em danos para comunidades inteiras de pescadores, ribeirinhos, agricultores e povos indígenas e quilombolas que dependem dos recursos naturais de boa qualidade como subsídio de fonte de renda e alimentação. Os passivos ambientais e seus efeitos negativos aos sistemas hídricos contribuem para o desenvolvimento dos conflitos associados ao uso da água que, conseqüentemente, proporcionam o aumento na demanda e pressão sobre os mananciais aptos ao abastecimento público. Além de acarretar em riscos à saúde humana, devido às propriedades químicas e à presença de substâncias consideradas tóxicas encontradas nestes recursos hídricos impactados.

Neste contexto, dois caminhos distintos marcam a trajetória da atividade extrativa mineral na região carbonífera de Santa Catarina: o primeiro com o advento do progresso das cidades com o aumento do emprego e da renda, representado como um ponto positivo. Em contrapartida, a segunda via nos concede um rumo tortuoso em meio à degradação ambiental refletida nos diversos sistemas ambientais.

2.3 DRENAGEM ÁCIDA MINERAL (DAM) DA MINERAÇÃO DO CARVÃO

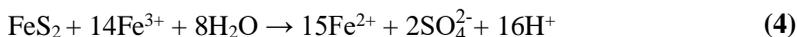
2.3.1 Mecanismos de geração

A Drenagem Ácida Mineral (DAM) é um termo amplamente utilizado para descrever o resultado do processo de oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e do ar. Em outras palavras, trata-se de uma solução aquosa ácida originada, principalmente, a partir de rejeitos da mineração do carvão ricos em sulfetos. No caso do carvão mineral, cabe destacar que o enxofre presente nos rejeitos pode ser encontrado de diferentes formas, como enxofre orgânico, enxofre elementar e dissulfeto de ferro (FeS_2) (BARUAH; GOGOI, 1998). Esta última substância supracitada também é denominada de pirita, um dos principais elementos presentes no minério de carvão que

contribui substancialmente para a geração da DAM (BARUAH et al., 2006; DUTTA et al., 2017).

De acordo com Nordstrom e Alpers (1999), em áreas mineradas a oxidação da pirita pode ser acelerada devido a alguns fatores, tais como a facilidade do contato do ar com o material piritoso, a grande superfície de contato das partículas que contém sulfetos e pela forma de disposição e composição dos rejeitos resultantes do processamento mineral.

Cineticamente, a pirita sofre um processo de oxidação e dissociação quando exposta ao ar e a água, liberando, deste modo, o ferro ferroso (Fe^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e ácido (H^+) **Equação (1)**. O Fe^{2+} é oxidado à forma de ferro férrico (Fe^{3+}) **Equação (2)**, que pode ser rapidamente hidratado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em virtude do pH do meio ainda ser relativamente alto, o que propicia que estas reações ocorram de maneira mais lenta **Equação (3)**. Gradualmente, a capacidade de neutralização do meio vai diminuindo, deixando de formar hidróxido férrico. Assim, ocorre o aumento de íons Fe^{3+} associado a valores de pH mais baixos, que posteriormente, são reduzidos pela pirita liberando Fe^{2+} , SO_4^{2-} e acidez adicional **Equação (4)** (LÓPEZ PAMO; ADUVIRE; BARETTINO, 2002; SKOUSEN et al., 1998; USEPA, 2001).



As reações químicas apresentadas nas equações **1 a 4** ocorrem de forma natural durante a etapa de oxidação da pirita. No entanto, quando o meio apresenta valores de pH em torno 3,5, as bactérias do tipo *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus denitrificans* promovem a catálise do processo, aumentando em várias magnitudes a velocidade de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} **Equação (2)**. Assim, é necessário considerar a importância dos aspectos que envolvem a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} quando biocatalisada, pois esta etapa promove a rápida oxidação da pirita em pH ácido **Equação (4)** (LÓPEZ PAMO; ADUVIRE; BARETTINO, 2002; USEPA, 2001).

Para Nordstrom e Alpers (1999) os aspectos físicos, químicos e biológicos interferem diretamente na geoquímica das águas ácidas de mina. Entre estes fatores, os autores supracitados destacam: a oxidação

da pirita e de outros sulfetos; a oxidação do ferro dissolvido; a capacidade de neutralização das águas; o transporte do oxigênio; a disponibilidade da água na forma líquida e na forma de vapor; a sazonalidade; a variação da temperatura e a ação catalítica bacteriana e; a forma e localização das zonas permeáveis que os efluentes ácidos percorrem. Mello e Abrahão (1998) ressaltam alguns parâmetros determinantes para a geração direta do efluente da DAM, como a granulometria e mineralogia do substrato (quantidade e reatividade dos sulfetos, carbonatos e outros minerais), as condições do ambiente influenciado pelos os regimes de chuvas e o modo de acondicionamento do material.

A DAM pode ser originada a partir de cavas de minas abandonadas que recebem o fluxo contínuo do escoamento superficial das chuvas ou por meio de afloramentos naturais (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2010), e também, em depósitos de rejeitos que possuem materiais ricos em sulfetos. Sabe-se que várias pilhas de rejeitos e estéreis contendo sulfetos estão espalhados em diversos pontos da região carbonífera de Santa Catarina. Assim, estas fontes geradoras propiciam a formação de um efluente com elevada carga de acidez e altos níveis de sulfato, metais e metaloides (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2018a).

Os recursos hídricos da região carbonífera apresentam, geralmente, baixos valores de pH na faixa de 2,5 a 4,0, em virtude, da carga constante de água ácida que atinge este sistema. Neste contexto, o baixo pH facilita a dissolução e solubilização de metais e metaloides presentes nas rochas, tais como o Alumínio (Al), Arsênio (As), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Chumbo (Pb) (NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). Assim, as águas naturais impactadas por DAM contêm elevados teores de acidez, sulfato e íons metálicos dissolvidos, sendo geralmente os de Fe, Al e Mn os mais abundantes (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017).

2.3.2 Riscos Toxicológicos

O estudo dos metais e seu o potencial efeito toxicológico tem assumido importância ao longo dos anos, principalmente, em virtude do aumento pela demanda de produtos e a conseqüente alteração ambiental. Nos ecossistemas, a presença de metais pesados tem provocado uma série de impactos negativos que afetam tanto as comunidades biológicas que vivem nestes ambientes contaminados, como também a saúde da população humana que se alimenta destes organismos (EYSINK; MORAES, 1998).

É relevante definir alguns conceitos relacionados às questões toxicológicas, como a bioacumulação, biomagnificação e a biodisponibilidade. A bioacumulação é termo geral que descreve o processo de assimilação de um composto por um organismo, que pode ser realizado de forma indireta pela ingestão de alimentos ou direta quando as substâncias são incorporadas a partir do meio ambiente (MONTONE, 2015). A biomagnificação ocorre quando as substâncias são transferidas de um nível trófico³ para outro (HODGSON, 1987). Já a biodisponibilidade pode ser definida pela presença de um agente físico/químico que pode ser absorvido pelos seres vivos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os metais estão disponíveis de forma ampla na natureza. Embora alguns sejam considerados altamente tóxicos, outros são encontrados em diversos organismos e desempenham um papel fundamental na estabilidade das estruturas biológicas. Os metais essenciais são necessários para manter a saúde humana adequada, pois exercem a função associada a reações enzimáticas, a manutenção estrutural das proteínas e outros processos fisiológicos (DAVIDSON; KE; COSTA, 2005). No entanto, quando estes íons metálicos são encontrados em excesso, causam efeitos tóxicos que aumentam os riscos de desenvolvimento de doenças graves (Quadro 1) (NORDBERG et al., 2005a). Entre os metais e metaloides considerados nocivos ao ser humano destacam-se o arsênio, cromo hexavalente, cádmio e o níquel (GOYER et al., 2004).

Quadro 1 - Principais efeitos toxicológicos de metais e metaloides em humanos.

Íon	Principais efeitos toxicológicos	Referência
Alumínio (Al)	A exposição ocupacional ao alumínio pode resultar em problemas pulmonares, principalmente, o desenvolvimento da asma. De acordo com alguns estudos, este elemento pode estar associado ao desenvolvimento da doença de <i>Alzheimer</i> .	(WANG et al., 2016) (MIRZA et al., 2017)

Continua.

³ Define-se nível trófico a posição de um organismo na cadeia alimentar, ou seja, a relação existente entre os seres vivos que compõem o ecossistema por meio da transferência de energia que ocorre de um organismo para o outro (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Íon	Principais efeitos toxicológicos	Referência
Arsênio (As)	A exposição de altas concentrações de arsênio na pele induz ao aparecimento de lesões cutâneas, que podem propiciar o desenvolvimento de câncer de pele. Pesquisas relatam a presença de distúrbios no sistema nervoso após a exposição crônica ao arsênio. A inalação deste elemento pode ocasionar problemas sérios no pulmão, bexiga, rins, fígado, além de irritações gastrointestinais e anemia.	(FOWLER et al., 2005) (DONKIN; OHLSON; TEAF, 2000)
Cádmio (Cd)	A ingestão de bebidas ou alimentos altamente contaminados com cádmio, resulta em efeitos gastrointestinais como a diarreia e vômito constantes. Estudos concluem que a inalação de substâncias que contém cádmio promove problemas respiratórios cujos sintomas são a traqueobronquite, edemas pulmonares e a pneumonia. E em casos mais graves, a formação de tumores no pulmão.	(DONKIN; OHLSON; TEAF, 2000) (NORDBERG et al., 2005b)
Cromo (Cr)	Várias são as consequências toxicológicas associadas ao cromo, seja na sua forma de cromo hexavalente (Cr^{6+}) ou cromo trivalente (Cr^{3+}). Os problemas mais frequentes destacam-se as reações alérgicas na pele com o desenvolvimento de úlceras e ulcerações induzidas por Cr^{6+} na mucosa do septo nasal.	(COPE; LEIDY; HUDGSON, 1987) (LANGÁRD; COSTA, 2005)
Cobalto (Co)	Apesar do cobalto não acumular no organismo e ser rapidamente excretado pela urina, a inalação de altas concentrações deste elemento sugerem que o sistema respiratório seja o mais afetado. Pesquisas relatam que outros órgãos podem ser prejudicados pela exposição excessiva ao cobalto, entre eles, a glândula tireoide e o sistema reprodutivo.	(LISON, 2005)
Ferro (Fe)	O ferro não é considerado um metal altamente tóxico. Todavia, o excesso deste elemento químico por inalação devido à exposição ocupacional, pode provocar o surgimento da doença denominada de “siderose”. A ingestão de alta concentração de ferro provoca problemas gastrointestinais que inclui dor abdominal, vômitos e diarreias.	(IARC, 2012)

Continua.

Conclusão.

Íon	Principais efeitos toxicológicos	Referência
Chumbo (Pb)	Efeitos tóxicos associados à exposição excessiva ao chumbo podem ocorrer nos sistemas nervoso central e periférico, sangue, sistema urinário e cardiovascular, sistema endócrino e imunológico, trato gastrointestinal e na reprodução masculina.	(DONKIN; OHLSON; TEAF, 2000) (SKEERFVING; BERGDAHL, 2005)
Manganês (Mn)	A exposição prolongada associada a altas concentrações de manganês, principalmente, via inalação em ambientes ocupacionais, pode resultar em efeitos neurológicos e neurocomportamentais. Cabe destacar o "manganismo", uma doença cerebral induzida pelo excesso deste elemento químico no sistema humano. Alguns estudos relacionam o manganês com o desenvolvimento da doença de <i>Parkinson</i> .	(DU et al., 2018) (CERSOSIMO; KOLLER, 2006)
Mercurio (Hg)	O mercúrio em determinadas concentrações pode provocar efeitos nocivos no neurodesenvolvimento. Esta condição afeta, por exemplo, a capacidade de aprendizagem e o desenvolvimento cognitivo de crianças. O aumento da incidência do déficit de atenção é um dos principais efeitos que podem estar associados a exposição excessiva ao mercúrio.	(BERLIN; ZALUPS; FOWLER, 2005) (BJØRKLUND et al., 2017)
Níquel (Ni)	A IARC ^a concluiu que os compostos de níquel são carcinogênicos, principalmente, devido ao número de casos de doenças respiratórias associadas à exposição ocupacional a este elemento químico.	(IARC, 2012) (KLEIN; COSTA, 2005)

^a Informação obtida pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2012) que correlaciona as substâncias de acordo com a sua toxicidade e o desenvolvimento de carcinomas.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os metais são elementos encontrados naturalmente em águas superficiais não impactadas, e a sua composição é influenciada pelo tipo de rocha ou solo presente ao longo do leito do rio. Em pequenas quantidades, assim como para os seres humanos, vários metais são fundamentais para a manutenção da vida aquática (NOVOTNY, 1995). Nestes ambientes, os metais existentes possuem uma relação de equilíbrio

químico com os íons livres e dissolvidos, complexos orgânicos e inorgânicos e ligações com partículas orgânicas e inorgânicas também presentes de forma natural no meio (BJERREGAARD; ANDERSEN, 2005). No entanto, esta dinâmica estável pode ser afetada pela alta concentração de metais oriundas, principalmente, de ações antropogênicas, ocasionando efeitos tóxicos nos sistemas aquáticos. As atividades de mineração e os inúmeros processos industriais são considerados os maiores pontos de emissões de poluentes com cargas excessivas íons metálicos.

Cabe mencionar que de todas as substâncias e elementos, os metais pesados são considerados os de maior importância, especialmente, pelo fato de serem elementos não degradáveis que permanecem durante um longo período no meio (EYSINK; MORAES, 1998). Portanto, a manifestação da toxicidade dos metais é facilitada devido a sua acumulação nos componentes bióticos e abióticos do ambiente (BAIRD; CANN, 2011).

Os metais pesados podem sofrer acumulação na biota, ou seja, alguns organismos como as plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos são envolvidos por uma sequência de etapas de bioacumulação, que ocorrem ao longo da cadeia alimentar (GUARATINI et al., 2008). Este aspecto resulta no aumento da concentração dos contaminantes (biomagnificação) à medida em que o nível trófico se torna mais alto (FERNICOLA; BOHRER-MOREL; BAINY, 2003). Assim, devido a este processo de biomagnificação, os organismos podem apresentar concentrações maiores do agente químico, comparado com a concentração inicial encontrada no ambiente.

Sabe-se que toda substância pode ser considerada potencialmente tóxica. Esta toxicidade está diretamente relacionada com as condições de exposição, isto é, o tempo e a frequência com que o organismo é exposto, a dose consumida ou absorvida e o modo de administração (BARROS; DAVINO, 2008).

Segundo Lombardi e Fernandez (2008), a vulnerabilidade de um ecossistema aquático a um agente químico depende das características físicas e químicas deste, associado com diferentes fatores, tais como: I) a massa e concentração total do poluente introduzido no meio; II) a duração (aguda ou crônica) e o tipo de contaminação (intermitente ou contínua) e; III) a capacidade do ecossistema de suportar os efeitos do agente químico. Os organismos aquáticos estão sujeitos às rotas de exposição aos elementos tóxicos por meio da ingestão de alimentos e/ou pelo contato direto com água e/ou sedimentos. Portanto, ressalta-se a importância do conhecimento das propriedades químicas e físico-químicas de uma

substância ou material, para que assim, seja possível averiguar seus possíveis efeitos tóxicos à biota.

2.3.3 Sistemas de tratamento

Sabe-se que a DAM é um efluente que possui elevada acidez e altas concentrações sulfatos e íons metálicos. Conforme já exposto, as reações de geração da DAM podem ser denominadas ‘autocatalíticas’ e de difícil controle. Em vista destas características, diversos sistemas de tratamento foram desenvolvidos, com a finalidade de minimizar os efeitos nocivos causados por este efluente. De fato, existem sistemas de tratamento DAM que são amplamente empregados, conhecidos como métodos (i) primários ou de prevenção; (ii) secundários ou de contenção e; (iii) terciários ou de remediação (Quadro 2).

Quadro 2 - Sistemas de controle e/ou tratamento da DAM.

Primário ou Prevenção	▪ Selagem das minas subterrâneas
	▪ Remoção/isolamento de sulfetos
	▪ Exclusão do oxigênio (por cobertura seca ou por cobertura de água)
	▪ Controle do pH (adição de aditivos alcalinos)
Secundário ou Contenção	▪ Controle e/ou inibição da atividade microbiana
	▪ Desvio do fluxo da água superficial
	▪ Interceptação das águas subterrâneas
	▪ Redução/controle da infiltração
Terciário ou Remediação	▪ Sistemas de barreiras / paredes reativas porosas
	Sistemas ativos
	▪ Aeração/oxidação
	▪ Neutralização (adição de agentes alcalinizantes)
	▪ Osmose reversa
	▪ Resinas de troca iônica
	▪ Eletrodialise
	▪ Zeólitas naturais
	Sistemas passivos
	▪ Banhados naturais e construídos "Wetlands"
	▪ Dreno anóxico de calcário
	▪ Filtro aeróbico de calcário
	▪ Sistemas de fluxo vertical (reator)
▪ Biorremediação ou biossorção	

Fonte: Adaptado de Johnson, Hallberg (2005) e Skousen et al. (1998).

É necessário ressaltar que os métodos preventivos são considerados os mais indicados entre os outros sistemas de tratamento, especialmente, por mitigar os efeitos diretamente na fonte de geração. No entanto, o cenário atual da Bacia Carbonífera de Santa Catarina demonstra que diversos recursos hídricos já estão gravemente comprometidos pela DAM. Em vista disto, o tratamento preventivo se torna ineficiente, sendo necessário a aplicação de medidas de remediação para minimizar/retificar os impactos causados pela DAM. Os métodos de tratamento terciários consistem no emprego de mecanismos físicos, químicos e biológicos para remoção dos contaminantes presentes no efluentes. As metodologias de remediação são divididas em dois grandes grupos, contemplando os sistemas ativos e passivos de tratamento.

Os sistemas de tratamento ativos - ou convencionais – envolvem processos de neutralização com a adição de agentes químicos alcalinos (e.g., carbonato de cálcio, cal, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, etc.); com o emprego destes reagentes, ocorre o aumento do pH do meio e, conseqüentemente, a precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos (SKOUSEN et al., 1998). Os métodos de tratamento convencionais são onerosos, pois envolvem aquisição de equipamentos (e.g., reatores, tanques de decantação, clarificadores, espessadores, etc.), adição de agentes químicos (e.g., neutralizadores, floculantes/coagulantes, etc.) e, adicionalmente, estes sistemas geram uma quantidade significativa de sólidos ou lodo.

Em contraste, os sistemas passivos são considerados uma alternativa frente aos tratamentos convencionais de tratamento, principalmente, devido ao baixo custo de instalação, operação e manutenção. O tratamento passivo consiste em aproveitar os processos geoquímicos de ocorrência natural para melhorar a qualidade das águas (GAZEA; ADAM; KONTOPOULOS, 1996). Em outras palavras, o tratamento passivo envolve ações e reações físicas, geoquímicas e bioquímicas naturais, como por exemplo, a dissolução do carbonato de cálcio, a geração da alcalinidade, a oxidação e hidrólise de metais e a precipitação de metais (USEPA, 2001). Normalmente, estes sistemas são alimentados pela pressão da água existente, criada por diferenças de elevação (i.e., inclinação topográfica).

A escolha do método adequado depende do tipo e concentração dos contaminantes presentes no efluente. De forma geral, um tratamento/controlado eficiente da DAM deve ser capaz de elevar o pH próximo à neutralidade e garantir a redução dos níveis de sulfatos e íons metálicos. Sendo assim, o método de tratamento mais atrativo será aquele que além de gerar um efluente que atenda os limites preconizados pela

norma ambiental, também seja de baixo custo, fácil instalação e manutenção, e produza baixas quantidades de sólidos.

2.4 BIORRESÍDUOS

2.4.1 Cinza da Casca de Arroz (CCA)

O arroz (*Oryza sativa L.*) é um cereal amplamente consumido no mundo. A *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO, 2017) estimou que a produção mundial do grão (com casca) em 2016 foi de 754,9 milhões de toneladas, com a China (55,1%) liderando o *ranking*. De acordo com o relatório divulgado em outubro de 2017 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017), a produção nacional de arroz em casca totalizou cerca de 12,3 milhões toneladas, sendo a região sul do país detentora da maior colheita (81,34%), com o Rio Grande do Sul (70,8%) como maior produtor seguido do estado de Santa Catarina (9,2%).

No processamento industrial do arroz, a casca corresponde, aproximadamente, entre 20 e 22% do peso total (CASTRO et al., 1999), o que faz deste um dos resíduos agroindustriais mais abundantes. A casca de arroz é um material fibroso composto basicamente por celulose (40%) e hemicelulose (18%), lignina (20%), compostos orgânicos (4%) como óleos e proteínas, e materiais inorgânicos presentes em menores proporções, entre eles: SiO₂, Al₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, CaO, Fe₂O₃ e MnO (DELLA, 2005; MARTÍNEZ et al., 2011).

A casca de arroz possui baixa densidade e lenta biodegradação, que favorece a permanência deste resíduo em sua forma original (inalterada) por longos períodos (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005). Em função do seu elevado poder calorífico, que atinge cerca de 16 MJ/Kg⁴ (ARRESTO et al., 2002), a casca de arroz é amplamente empregada nas usinas de beneficiamento do cereal, que por meio da sua queima, serve como fonte de calor para secagem e parboilização dos grãos de arroz. A geração de energia elétrica é outra forma de aproveitamento do resíduo, que ao longo dos anos vem apresentando um aumento significativo na capacidade instalada, de 19 MW em 2007 para 45 MW em 2016 (EPE, 2017). De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2018), 12 usinas de biomassa da casca de arroz estão em funcionamento,

⁴ Refere-se a sigla “MJ” a denominação de *megajoule* uma unidade de medida de energia, que representa 1 milhão de joules (10⁶).

representando cerca de 0,03% do total da produção energética nacional. Embora estes números ainda sejam pouco relevantes comparados com o de produção hidrelétrica do país, a energia elétrica obtida a partir de resíduos (biomassa) vem ganhando novos espaços, especialmente, devido ao incentivo no uso de fontes renováveis.

A Cinza da Casca de Arroz (CCA) é o produto da transformação térmica da casca de arroz. Além de ser um material leve e altamente poroso, a CCA é essencialmente composta por sílica (SiO_2 – 87-96%), e outros elementos como carbono residual, óxido de potássio (K_2O), óxido fosfórico (P_2O_5), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (ARMESTO et al., 2002; FERNANDES et al., 2017). As cascas de arroz produzem um alto teor de cinzas que correspondem a cerca de 13-29% em peso. Sabe-se que esta variação percentual de cinzas transformadas, normalmente, é influenciada pelas propriedades associadas ao próprio meio de cultura, isto é, fatores como o clima, variedade do arroz e das características do solo da região produtora (KRISHNARAO; SUBRAHMANYAM; KUMAR, 2001). Segundo Vásquez (2013), é fundamental a análise das condições dos diferentes processos de conversão (gaseificação, pirólise e/ou combustão), uma vez que estas determinam as características e propriedades físico-químicas da CCA.

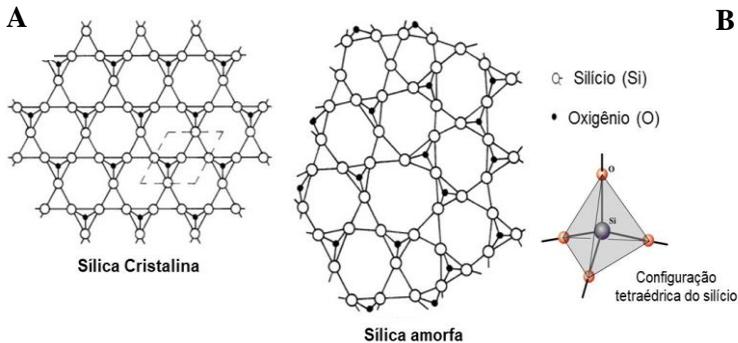
2.4.1.1 Sílica (SiO_2)

Sabe-se que a sílica (SiO_2) é o principal componente da CCA. A sílica ou dióxido de silício, é considerada um dos essenciais e mais abundantes compostos encontrados na Terra. Na natureza, pode apresentar a forma cristalina (i.e., quartzo, cristobalita, trimidita e coesita), vítrea ou amorfa (BERGNA, 1994). A Figura 5 demonstra os diagramas esquemáticos da sílica na sua estrutura cristalina (quartzo) e amorfa. Percebe-se que os arranjos não cristalinos ou amorfos são desordenados e irregulares, portanto, estes materiais são caracterizados por estruturas moleculares mais complexas (CALLISTER, 2002) e apresentam maior reatividade (SENDALE; VIACAVA, 2018).

A sílica presente na casca de arroz é encontrada naturalmente na forma amorfa (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; FAÉ et al., 2016). Como já mencionado anteriormente, a CCA é composta por cerca de 87 – 96% de sílica, que pode apresentar uma estrutura não cristalina ou cristalina. Ressalta-se que alguns fatores como a temperatura, o tempo de exposição e a quantidade de oxigênio disponível durante a queima, determinam o arranjo estrutural da sílica presente na CCA (WANSOM;

JANJATURAPHAN; SINTHUPINYO, 2010; ZAIN et al., 2011). No entanto, alguns estudos reportam que as estruturas amorfas quando submetidas a alta temperatura (500-600°C), gradualmente são convertidas em arranjos cristalinos na forma de quartzo e/ou cristobalita (polimorfo) (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014; PAVIA et al., 2014; SHEN et al., 2011). Esta transição da forma amorfa para cristalina proporciona a diminuição da área superficial específica, justificada pelo arranjo estrutural mais organizado do material (FENG et al., 2004a; FILHO HOPPE et al., 2017).

Figura 5 - Esquemas tetraédricos de: A) sílica cristalina (quartzo) e B) sílica não cristalina.



Fonte: Adaptado de Koria (2016).

A sílica amorfa da CCA com elevada área superficial pode ser obtida a partir da temperatura controlada de combustão da casca de arroz (SENDALE; VIACAVA, 2018; ZAIN et al., 2011). Neste contexto, a sílica amorfa produzida a baixa temperatura, possui maior reatividade (NAIR; JAGADISH; FRAAIJ, 2006; PAVIA et al., 2014).

2.4.1.2 Aplicações da cinza da casca de arroz

A CCA é um resíduo que tem adquirido importância ao longo dos anos. Diversos estudos são realizados com o objetivo de agregar valor a este material, principalmente, em virtude das suas propriedades químicas e físico-químicas, sobretudo pela presença de sílica, e devido a elevada quantidade de resíduo gerado. Existem diversos estudos voltados para aplicações da CCA na construção civil como material pozolânico, especialmente, no incremento da composição de argamassas e concretos

(SENSALE; VIACAVA, 2018; THOMAS, 2018; VIGNESHWARI; ARUNACHALAM; ANGAYARKANNI, 2018). Além de pesquisas voltadas para a síntese de geopolímeros (MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016; NIMWINYA et al., 2015) e na extração da sílica para a produção de materiais vitrocerâmicos e refratários (ANDREOLA et al., 2013; STOCHERO et al., 2017).

Estudos reportam a boa eficiência da casca de arroz e CCA como adsorventes, especialmente, na adsorção do fosfato em águas residuais (MOR; CHHODEN; RAVINDRA, 2016), na remoção do azul de metileno e índigo carmim presentes em efluentes industriais (SHARMA et al., 2010) e como pode ser apreciado no Quadro 3, também promove a adsorção de íons metálicos com resultados positivos na adsorção dos mesmos.

Quadro 3 - Síntese de pesquisas com cinza da casca de arroz na adsorção de íons metálicos.

Material	Cátion metálico	Referência
Cinza da casca de arroz	Pb ²⁺	(NAIYA et al., 2009)
Cinza da casca de arroz	Mn ²⁺	(TAVLIEVA et al., 2015)
Cinza da casca de arroz	Cd ²⁺ Ni ²⁺	(SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2009)
Casca de arroz	Cu ²⁺ Co ²⁺ Fe ³⁺	(SADEEK et al., 2015)
Cinza da casca de arroz	Cr ⁶⁺	(GEORGIEVA et al., 2015)
Cinza da casca de arroz	Pb ²⁺ Hg ²⁺	(FENG et al., 2004b)
Cinza da casca de arroz	Cd ²⁺ Zn ²⁺	(SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2007)
Casca de arroz modificada	Co ²⁺	(FRANCO et al., 2017)
Casca de arroz ativada com KOH	Pb ²⁺	(SONG et al., 2018)
Casca de arroz modificada	Cr ⁶⁺	(SUGASHINI; BEGUM, 2013)
Nanopartículas de casca de arroz modificada com ácido tartárico	Pb ²⁺	(MASOUMI; HEMMATI; GHAEMY, 2016)
Zeólita produzida a partir da cinza da casca de arroz	Fe ²⁺ Cu ²⁺ As ⁵⁺	(BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017)
Casca de arroz ativada com nitrato de ferro Fe(NO ₃) ₃	As ⁵⁺	(PEHLIVAN et al., 2013)

Continua

Conclusão.

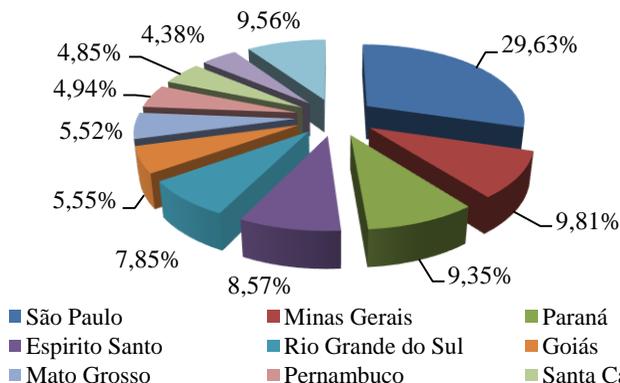
Material	Cátion metálico	Referência
Casca de arroz modificada com NaOH	Cd ²⁺	(YE; ZHU; DU, 2010)
Cinza da casca de arroz (sílica ativada) impregnada com copolímero de ferro e alumínio	As ³⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺	(ABO-EL-ENEIN et al., 2009)
Cinza da casca de arroz	Zn ²⁺ Cu ²⁺	(FEROZE et al., 2011)

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

2.4.2 Casca de Ovo (CO) de galinha

O ovo de galinha é considerado um alimento de extrema importância, principalmente, devido ao seu elevado valor nutricional. De acordo com a FAO (2016), em 2016, a produção mundial de ovos foi de, aproximadamente, 73 milhões de toneladas, com ênfase para a China (35,6%) como a maior produtora. Segundo a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA, 2017), a produção de ovos de galinha em 2016 totalizou cerca de 39,9 bilhões de unidades. Um número considerado bastante expressivo, que coloca o Brasil entre os dez maiores, ocupando o sétimo lugar no *ranking* mundial (FAO, 2016). Os estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná destacam-se entre os maiores produtores do país (Figura 6).

Figura 6 - Estados brasileiros produtores do ovo de galinha.



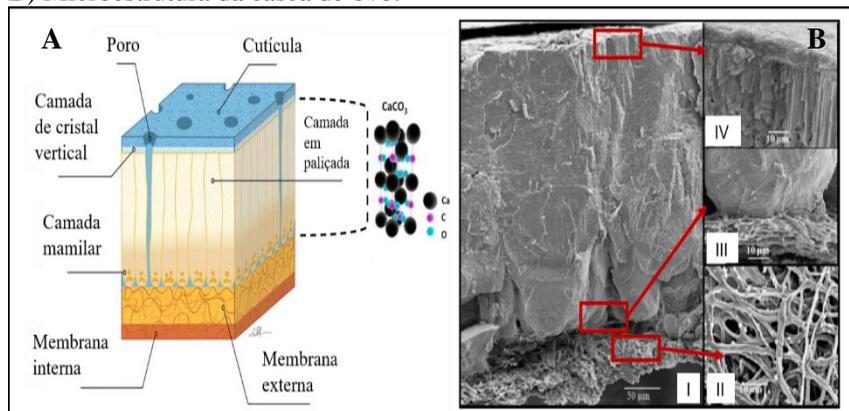
Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Brasileira e Agropecuária (EMBRAPA, 2017).

A casca é considerada o invólucro natural do ovo de galinha, que representa cerca de 11% do peso total do produto (ANGELIS et al., 2017). Neste contexto, correlacionando este percentual com a produção mundial de ovos de galinha em 2016, estima-se que aproximadamente 15 milhões de toneladas de resíduos foram gerados.

A casca de ovo (CO) de galinha é composta por uma rede de fibras proteicas, que estão associadas com a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3 – 96%), carbonato de magnésio (MgCO_3 – 1%), fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 1%), matéria orgânica (proteínas) e água (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013; RIVERA et al., 1999). O carbonato de cálcio, maior constituinte da casca de ovo, é um cristal amorfo encontrado naturalmente na forma de calcita (NEVES, 1998).

A microestrutura da CO de galinha, constituída por uma classe de poros naturais, tem despertado a atenção da comunidade científica devido as inúmeras formas de aproveitamento. A CO de galinha é uma estrutura altamente ordenada que compreende cinco diferentes camadas. De dentro para fora, estas camadas incluem as membranas de invólucro (interna e externa), camada mamilar, camada em paliçada, camada de cristal vertical e a cutícula (Figura 7).

Figura 7 – A) Representação esquemática da estrutura da casca de ovo; B) Microestrutura da casca de ovo.



Onde: I) seção transversal completa da CO que revela as membranas, a camada mamilar e em paliçada e a cutícula; II) foco detalhado das membranas da CO mostrando a rede de fibras; III) camada mamilar com ênfase na inserção dos cones mineralizados na membrana e; IV) camada vertical e a cutícula cobrindo a CO em sua parte mineralizada.

Fonte: Adaptado de Hincke et al. (2012), Carvalho, Araujo e Castro (2011), Nys et al. (2001) e Ketta, Tûamová (2016).

As membranas de invólucro estão localizadas na parte interna da CO. De forma mais ampla, as membranas da CO são fibras estruturais situadas entre a casca e o albúmen. Apesar de visualmente apresentarem uma única camada, estas são minuciosamente divididas em duas (interna e externa), que são compostas por uma rede de proteínas e polissacarídeos, totalizando cerca de 70µm de espessura (HAMILTON, 1986). De acordo com Mittal et al. (2016), a superfície da membrana possui sítios carregados com cadeias de aminoácidos, com uma área superficial muito alta constituída por grupos funcionais como hidroxila (-OH), carboxila (-COOH), tiol (-SH) e amina (NH₂).

A camada mamilar é a primeira estrutura mineralizada, formada por cristais de calcita (carbonato de cálcio) orientados de forma aleatória, com aproximadamente, 100µm de espessura (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; SAMIULLAH; ROBERTS, 2014). Considerada uma das constituintes mais importantes da composição da casca, a camada em paliçada é a parte mais calcificada composta por CaCO₃, na qual os cristais de calcita crescem com um aspecto longo e terminam na fina camada de cristal vertical (GURU; DASH, 2014). A camada de cristal vertical, por sua vez, fica alinhada perpendicularmente à superfície e possui uma estrutura cristalina de densidade mais alta do que a camada em paliçada (NYS et al., 2004; HINCKE et al., 2012). A cutícula é formada por camadas insolúveis em água, calcificadas e não calcificadas, que ficam depositadas diretamente sobre a camada cristalina vertical (SAMIULLAH; ROBERTS, 2014). Sabe-se que biologicamente a cutícula desempenha um papel de proteção do ovo, impedindo a penetração de microrganismos que podem ser nocivos ao organismo (KETTA; TŮAMOVÁ, 2016).

Os poros presentes na estrutura da CO proporcionam maior flexibilidade à casca, aumentam a resistência mecânica, desempenham um papel primordial na transpiração e auxiliam nas trocas gasosas (GURU; DASH, 2014; MITTAL et al., 2016). Considerado um importante constituinte da CO, os poros tipicamente assumem um formato de funil, que se inicia no nível cutícula e forma um canal que passa pela camada de cristal vertical e a região das paliçadas, até abrir sua cavidade na superfície interna da CO entre a camada mamilar e as membranas (KETTA; TŮAMOVÁ, 2016). Estima-se que cada ovo pode conter cerca 7.000 a 17.000 poros (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; LACA; LACA; DÍAZ, 2017).

Para compreender melhor a dinâmica e a estrutura da CO é necessário ressaltar que o material é constituído por duas partes: orgânica

e inorgânica. Segundo Hamilton (1986), aproximadamente, 96% da CO é inorgânica, composta em sua maioria por carbonato de cálcio, e 4% é orgânica, constituída por proteínas, glicoproteínas e proteoglicanos. Embora a fração orgânica da CO seja pequena, o papel desempenhado por esta é substancial. A formação da microestrutura da casca é resultado de um controle exercido pelos componentes da matriz orgânica, que afetam o tamanho e a morfologia dos cristais (GURU; DASH, 2014). Neste sentido, contribui para as propriedades mecânicas, influenciando, indiretamente, na formação da calcita e na elasticidade do invólucro à medida que essas biomoléculas são incorporadas à casca (NYS et al., 1999). Portanto, a CO é um material biocerâmico no qual o CaCO_3 na forma polimórfica da calcita está associado à matriz orgânica (NYS et al., 2004).

As propriedades físico-químicas da CO e da membrana (ambas as camadas, interna e externa) são semelhantes, conforme apresentado na Tabela 1, a partir do estudo realizado por Tsai et al. (2006).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da casca de ovo e membrana da casca de ovo.

Material	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume total do poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Densidade da partícula ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Casca de ovo	1,023 ± 0,339	0,0065 ± 0,0025	2,491
Membrana da casca de ovo	1,294 ± 0,424	0,0063 ± 0,0016	1,346

Fonte: Adaptado de Tsai et al. (2006).

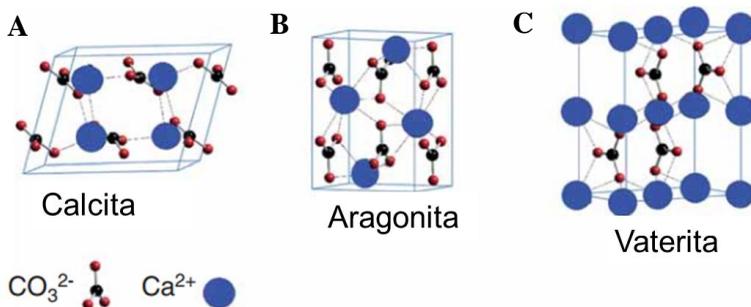
2.4.2.1 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O carbonato de cálcio (CaCO_3), um dos maiores constituintes da CO, possui uma estrutura cristalina relativamente simples quando comparada com óxidos e silicatos. O CaCO_3 é um composto considerado abundante na natureza, com amplas e diversas aplicações na indústria (BLANCO-GUTIERREZ et al., 2014); é um importante componente presente em diferentes sistemas biológicos, como conchas de organismos marinhos (e.g., ostra e mexilhão) e cascas de ovo.

É importante destacar que o CaCO_3 é um material polimórfico que apresenta três fases cristalinas anidras denominadas de calcita (hexagonal), aragonita (ortorrômbico) e vaterita (hexagonal) (Figura 8) (GURU; DASH, 2014), além das formas hidratadas que contemplam o

carbonato de cálcio amorfo, carbonato de cálcio mono-hidratado e carbonato de cálcio hexa-hidratado (VOINESCU et al., 2007).

Figura 8 - Formas alotrópicas correspondentes à A) Calcita; B) Aragonita e; C) Vaterita - associadas a formação do carbonato de cálcio.



Fonte: Adaptado de Dizaj et al. (2015).

Fundamentalmente, a diferença entre as fases cristalinas é devida à distribuição dos íons carbonatados em relação aos cátions presentes na célula unitária. O íon de carbonato possui uma estrutura rígida que contém um átomo de carbono circundado por três átomos de oxigênio rearranjados em um triângulo equilátero (DECLLET; REYES; SUÁREZ, 2016).

As diferentes formas polimórficas do CaCO_3 lhe atribuem características distintas. A calcita é a fase que apresenta, termodinamicamente, maior estabilidade à temperatura ambiente e em condições atmosféricas normais, enquanto a aragonita e a vaterita são polimorfos metaestáveis que se transformam rapidamente na fase estável (i.e., calcita) (HAN et al., 2005). De acordo com Dizaj et al. (2015), as diferentes formas morfológicas associadas ao CaCO_3 estão relacionadas às condições de síntese, como a temperatura, a concentração dos reagentes e a natureza dos aditivos.

A CO de galinha é predominantemente composta pela fase polimórfica estável da calcita. Assim, é comum o emprego do termo “calcita biogênica” ou “carbonato de cálcio biogênico” para designar o CaCO_3 oriundo de formações biológicas/organismos (e.g., moluscos, conchas, cascas de ovos, etc.) (FERRO; GUEDES, 2019). Esta classificação é feita para diferenciá-la da calcita geológica ou aquela produzida por meio de processos industriais. Os estudos realizados por Zolotoyabko et al. (2010) afirmaram que, de fato, existe uma distinção

significativa entre a calcita biogênica e a obtida por processos industriais. De acordo com os autores supracitados, os organismos são, muitas vezes, capazes de produzir materiais com características mecânicas, óticas e físicas superiores, mesmo à temperatura e pressão ambiente.

A sincronia perfeita dos processos ocorridos na natureza é realmente surpreendente, cuja precisão biológica assume o controle, inclusive, da cada etapa do processo de mineralização. Esta transformação começa com a preparação do microambiente que, normalmente, inclui a pré-formação de uma estrutura orgânica organizada, fundamentalmente, para garantir o crescimento dos minerais (LOWENSTAM; WEINER, 1989; ZOLOTYABKO et al., 2010). Este processo sincrônico pode ser denominado de “biomineralização”, que consiste basicamente na formação de minerais controlados por processos biológicos (WEINER; DOVE, 2003). A formação de polimorfos de CaCO_3 durante a biomineralização ocorre através do carbonato de cálcio amorfo, considerada a fase de transição precursora da formação de minerais anidros (i.e., calcita, aragonita, vaterita) (VOINESCU et al., 2007). De acordo com Rodriguez-Blanco, Shaw e Benning (2011), a cristalização do carbonato de cálcio amorfo a calcita permite que os organismos produzam biomateriais com morfologias complexas e cristais com orientações cristalográficas bem definidas.

Particularmente, na CO ocorre um processo relativamente simples de biomineralização, pois este biomaterial é formado basicamente por uma parte mineral composta por cristais de calcita colunares e uma matriz orgânica permeável (GURU; DASH, 2014). No entanto, as características microestruturais da CO conferem ao material informações valiosas sobre os processos físico-químicos e biológicos ocorridos durante a sua formação. Na CO, o desenvolvimento da calcita também é controlado pela fase transiente do CaCO_3 na sua forma amorfa, sendo esta precursora da fase cristalina (RODRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2015; WIECZOREK; CHITRUŃ; OŻYHAR, 2019). Ao longo dos anos vários estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de identificar os compostos da matriz orgânica que podem estar relacionados ao processo de biomineralização na CO. Diante desta perspectiva, citam-se dois grupos de proteínas presentes na fase de mineralização ativa da CO, sendo estas a *ovocalyxin* (ovocalyxin-36 – OCX-36) e *ovocleidin* (ovocleidin-17 – OC-17) (CORDEIRO et al., 2013; FREEMAN et al., 2011). Freeman et al. (2011) ressaltam inclusive que a proteína OC-17 pode catalisar a conversão do CaCO_3 amorfo em calcita.

2.4.2.2 Aplicações da casca de ovo de galinha

A CO de galinha é um material residual que apresenta um potencial significativo de valorização, em virtude das suas características físico-químicas. Atualmente, algumas pesquisas reportam com sucesso a eficiência da casca de ovo em diferentes aplicações. Na medicina, com a utilização do colágeno, polipeptídeos e aminoácidos (ARSLAN et al., 2017); na nutrição humana, especialmente, para casos de osteoporose (MILBRADT et al., 2015; SCHAAFSMA et al., 2000); como fertilizante, corretor do pH do solo e aditivo para alimentação animal (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013; QUINA; SOARES; QUINTA-FERREIRA, 2017); e na síntese do óxido de cálcio (CaO) como catalisador para produção de biodiesel (LACA; LACA; DÍAZ, 2017; WEI; XU; LI, 2009).

As propriedades presentes na membrana e casca do ovo promovem a efetividade deste material residual como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos. Alguns processos industriais geram efluentes com elevada concentração de componentes orgânicos, que por sua vez, são tóxicos. Segundo Mittal et al. (2016), a membrana e a CO são uma alternativa economicamente viável para remoção de compostos orgânicos como corantes, surfactantes, fenóis e pesticidas.

A CO apresenta uma excelente capacidade de sorção devido a estrutura do poro, a presença de CaCO_3 e de mucopolissacarídeo de ácido proteico (GURU; DASH, 2014). O mucopolissacarídeo de ácido proteico possui importantes grupos funcionais como carboxila, amina e sulfato que podem formar ligações iônicas com metais (ARUNLERTAREE et al., 2007). Além disso, a CO é um ótimo agente neutralizante que possibilita que a solução aquosa ácida se torne mais básica (ERGÜLER, 2015), de modo que ocorra a precipitação e deposição do metal pesado nas partículas da CO. Portanto, e conforme mostrado no Quadro 4, a CO pode ser considerada um biossorvente com capacidade de remoção de poluentes metálicos.

Quadro 4 - Síntese de pesquisas com casca de ovo na adsorção de íons metálicos.

Material	Cátion metálico	Referência
Casca de ovo	Ni^{2+}	(ANGELIS et al., 2017)
Casca de ovo	Cr^{3+}	(ELABBAS et al., 2016)
Casca de ovo	Fe^{3+}	(YEDDOU; BENSMALI, 2007)

Continua.

Conclusão.

Material	Cátion metálico	Referência
Casca de ovo calcinada (temperatura 450°C)	Pb ²⁺	(WANG et al., 2017a)
Casca de ovo	Cd ²⁺	(FLORES-CANO et al., 2013)
Casca de ovo	Al ³⁺ Fe ²⁺ Zn ²⁺	(PETTINATO et al., 2015)
Hidroxiapatita sintetizada a partir da casca de ovo	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	(LIAO DEXIANG et al., 2010) (ZHENG et al., 2007)
Casca de ovo	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺	(AHMAD et al., 2012)
Casca de ovo calcinada (temperatura 700°C)	Cr ⁶⁺	(RENU et al., 2017)
Casca de ovo	Cu ²⁺	(SENTHILKUMAR et al., 2015)
Casca de ovo	Cu ²⁺ Al ³⁺	(CARVALHO et al., 2011)
Casca de ovo	As ³⁺	(OKE; OLARINOYE; ADEWUSI, 2008)
Casca de ovo	Fe ²⁺ Cr ⁶⁺ Pb ²⁺	(ETIM; EDUOK, 2013)

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Estudos realizados por Ergüler (2015) confirmam a boa eficiência da CO na remoção de metais pesados e acidez presentes em minas abandonadas contendo drenagem ácida mineral (DAM). Kastyuchik, Karam e Aider (2016) enfatizam que a CO é um excelente material que promove a estabilização e neutralização de águas ácidas de mineração. E Zhang et al. (2017), reportam a remoção de íons de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ presentes na DAM utilizando como biossorvente a CO em colunas de sorção. Portanto, este material residual é eficaz no processo de sorção de poluentes metálicos e na neutralização da acidez, inclusive, quando estas duas condições extremas estão presentes na mesma solução aquosa.

2.5 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

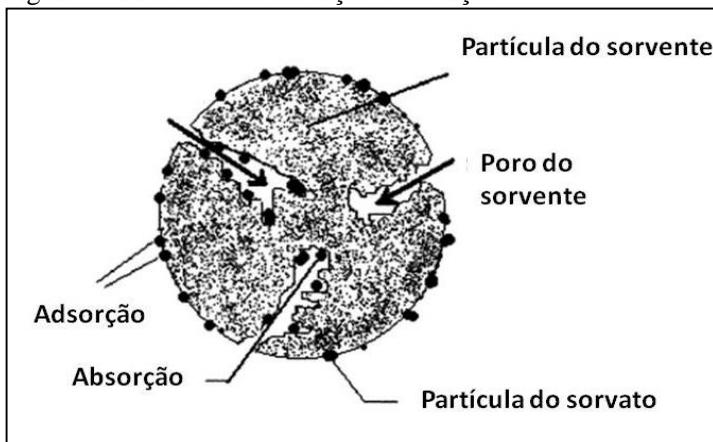
2.5.1 Processos de sorção

O termo “sorção” é utilizado para designar o processo no qual um componente move-se de uma fase para se acumular em outra, ou seja, um soluto é transferido para um sorvente.

A sorção compreende a adsorção e a absorção. A principal diferença entre estes dois processos está na forma em que o sorvato (i.e.,

espécie química a ser sorvida) é transferido para o sorvente (i.e., material sobre o qual ocorre a sorção). Assim, é possível definir que na adsorção o sorvato é retido na superfície do sorvente, enquanto na absorção ocorre a retenção do sorvato na estrutura interna do sorvente (Figura 9) (MONTANHER; OLIVEIRA; ROLLEMBERG, 2007).

Figura 9 - Processos de adsorção e absorção.



Fonte: Adaptado de Montanher, Oliveira e Rollemberg (2007).

Portanto, a adsorção na sua definição mais simples é o armazenamento de uma substância em uma interface, devido a interação físico-química que ocorre entre o adsorvato (i.e., substância a ser adsorvida) e o adsorvente (i.e., material ou substrato que adsorve). Os mecanismos de adsorção, normalmente, empregam o acúmulo (ou depleção) de moléculas em sistemas interfaciais, que podem ser caracterizados em uma relação: gás-sólido, gás-líquido, sólido-líquido ou líquido-líquido (LEVAN; CARTA, 2007).

As moléculas e íons podem se conectar ao sorvente sólido de forma química ou física. Para compreender melhor estas interações, é necessário definir que a fisissorção ou sorção física, depende estritamente das forças físicas superficiais entre o sorvato e o sorvente (NAJA; VOLESKY, 2011). De acordo com Ruthven (1984), na fisissorção a interação entre sorvato e sorvente ocorre devido as chamadas forças de “*van der Waals*” (relação de dispersão ou interação de dipolo-dipolo). Essas forças são caracterizadas por apresentarem baixo calor de sorção e formação de uma ou mais camadas moleculares sobre a superfície sólida. A fisissorção

pode ser considerado um processo reversível (ATKINS; DE PAULA, 2014).

A quimissorção ou sorção química, por sua vez, ocorre quando as moléculas ou íons são associados ao sorvente formando ligações químicas - normalmente covalentes - que tendem a encontrar sítios que proporcionem o número máximo coordenação⁵ (ATKINS; DE PAULA, 2014). A sorção química possui características distintas da sorção física, sendo possível ressaltar a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, valores superiores de entalpia, além de ser um processo que tende à irreversibilidade (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Levan e Carta (2007), as forças de dispersão estão sempre presentes e, na ausência de qualquer força mais forte, esta determinará o comportamento de equilíbrio no processo de adsorção.

A biossorção é o processo que combina o uso de biomateriais ou biorresíduos (biomassa e/ou biopolímeros) para sorver substâncias orgânicas ou inorgânicas de soluções aquosas (NAJA, G; VOLESKY, 2011). Portanto, é possível compreender que o prefixo “bio” está relacionado ao emprego de materiais biológicos, e conseqüentemente, a “sorção” denota o processo físico-químico envolvido, compreendendo os mecanismos de adsorção, absorção, complexação da superfície, precipitação e troca iônica (GADD, 2008).

Alguns biomateriais/biorresíduos possuem grupos funcionais capazes de formar ligações químicas atraindo, por exemplo, íons metálicos para a massa sólida do biossorvente. Para Montanher, Oliveira e Rollemberg (2007), a biossorção é uma técnica muito atrativa, especialmente, pelo fato dos biossorventes serem constituídos por macromoléculas, como as substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose, hemicelulose e/ou proteínas, que apresentam grupos funcionais com capacidade de sorção, entre eles os grupos carbonila (-CO), carboxila (-COOH), amina (NH₂) e a hidroxila (-OH). A biossorção apresenta inúmeras vantagens com relação aos processos convencionais de tratamento. Entre os benefícios do uso de materiais residuais destacam-se, a remoção de poluentes, a capacidade de adaptação em diferentes faixas de temperatura e pH, a rápida cinética de adsorção e dessorção⁶ e

⁵ Refere-se ao número máximo de coordenação como o número total de possíveis ligações que um átomo ou íon é capaz de formar (BREZONIC; ARNOLD, 2011).

⁶ Define-se dessorção como o processo inverso da adsorção, ou seja, a liberação do sorvato retido no material sorvente (ATKINS; DE PAULA, 2014).

o baixo custo do material, que assegura a viabilidade econômica do processo (MACEK; MACKOVA, 2011).

Diante do exposto, é importante considerar que alguns parâmetros afetam de forma significativa o processo de sorção. Entre estes fatores destacam-se, a área superficial específica, as propriedades do sorvato e do sorvente, temperatura e o pH do meio (WEBER, 1972).

- **Área superficial:** Sabe-se que a área superficial de uma dada massa de sólidos é inversamente relacionada com o tamanho das partículas constituintes, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula, maior a sua superfície de contato (GREGG; SING, 1982). Este aspecto é relevante, pois a intensidade da adsorção é, geralmente, proporcional à área superficial específica, sendo esta, considerada a porção da superfície total disponível para a adsorção (WEBER, 1972). A porosidade é outro fator intrínseco e importante dentro do processo de adsorção. O tamanho e a distribuição dos poros determinam a acessibilidade das moléculas (ou íons) do adsorvato para a superfície interna do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Quanto à porosidade, a classificação é feita de acordo com o diâmetro do poro, sendo estes denominados de: macroporos ($\text{Ø} > 50\text{nm}$); mesoporos ($2 < \text{Ø} < 50\text{nm}$) e; microporos ($\text{Ø} < 2\text{nm}$) (IUPAC, 1982).

- **Propriedades do sorvente:** A estrutura molecular do material sorvente estabelece o ordenamento do grau de adsorção, o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Cabe destacar, que alguns grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (e.g., amina, carbonila, carboxila, etc.) podem ser considerados substanciais para o processo de adsorção, pois, permitem uma maior interação/afinidade com os adsorvatos, principalmente, quando estes são íons metálicos (DEE; PUELO; BIZIOS, 2002). Outro aspecto relevante, é a natureza do material adsorvente, que pode ser hidrofóbico (i.e., superfície não-polar) ou hidrofílico (i.e., superfície polar). Uma superfície não polar é, normalmente, dominada por forças dispersivas mais fracas. Assim, as moléculas polares, que interagem fracamente com as superfícies não-polares, ligam-se fortemente a materiais polares (DUBOIS; ZEGARSKI; NUZZO, 1987). Deste modo, se uma superfície é polar, o seu campo elétrico resultante induzirá um momento dipolar em uma molécula sem dipolo permanente e, por meio desta polarização, aumentará a extensão da adsorção. Já para uma superfície polar e moléculas com momento de

dipolo permanentes, a atração é considerada ainda mais forte (LEVAN; CARTA, 2007).

- **Propriedades do sorvato:** Alguns aspectos associados às características físico-químicas do adsorvato são de extrema importância para o processo de adsorção. O conhecimento da natureza do adsorvato, ou seja, a presença de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas, auxiliam, inclusive, na escolha do material adsorvente, que por sua vez, deve ser selecionado com base nos grupos funcionais que têm maior afinidade com o adsorvato presente no meio. Neste sentido, assim como é fundamental determinar se o adsorvente possui uma superfície polar ou não-polar, a polaridade das moléculas presentes no meio também é um fator que influencia o processo de adsorção. De acordo com Weber (1972), o tamanho molecular é significativo se a taxa de adsorção for controlada pelo transporte intraparticular, sendo que neste caso, a reação, geralmente, é mais rápida quanto menor a molécula do adsorvato.

- **pH:** Este fator pode ser responsável por afetar a carga superficial dos adsorventes. Os íons de hidrogênio (H^+) e hidroxila (OH^-) são fortemente adsorvidos, portanto, o processo de adsorção pode ser influenciado pelo pH da solução (ACHARYULU et al., 2013; ALI, 2014). Adicionalmente, considera-se que a mudança do pH proporciona a dissociação de grupos funcionais localizados na superfície ativa dos adsorventes, que conseqüentemente, acarreta na mudança da cinética de reação e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006). É importante considerar que a solubilidade dos íons metálicos presentes na solução também é dependente do pH do meio.

- **Temperatura:** Normalmente, os processos de adsorção são exotérmicos⁷, e a dessorção é endotérmica⁸ (WEBER, 1972). Assim, é esperado que o aumento da temperatura reduza a adsorção e favoreça a dessorção. O incremento da temperatura promove o enfraquecimento das forças de atração entre o soluto (i.e., adsorvato) e a superfície sólida (i.e., adsorvente), além de influenciar no aumento da solubilidade do soluto no solvente (BAILEY; WHITE, 1970). Diante do exposto, fica evidente que

⁷ Refere-se aos processos em que ocorre a emissão/liberação do calor pelo sistema ($\Delta H < 0$).

⁸ Refere-se aos processos em que ocorre a absorção do calor pelo sistema ($\Delta H > 0$).

a temperatura é um fator importante, que pode, inclusive, determinar a velocidade do processo de adsorção. De um modo geral, o aumento da temperatura proporciona a diminuição da adsorção; no entanto, não é possível generalizar esta regra, pois há exceções em que o efeito da temperatura exerce sua influência na solubilidade do soluto, de modo que a adsorção é mais efetiva em temperaturas mais altas (BAILEY; WHITE, 1970; FREED; MORRIS, 1967). Assim, é necessário analisar alguns aspectos termodinâmicos, com o objetivo de averiguar se o processo de adsorção possui um caráter endotérmico ou exotérmico.

É importante considerar que alguns fatores associados ao processo também afetam o mecanismo de adsorção. Entre estes é possível citar: (i) a velocidade de agitação; (ii) o tempo de contato e; (iii) a dose do sorvente (biossorvente).

A **velocidade de agitação** do sistema garante o contato adequado entre solução e sorvente, ou seja, quando agitadas, as partículas do adsorvente e as moléculas (ou íons) do adsorvato adquirem movimentação na solução, e assim promove-se o aumento da interação entre adsorvato e adsorvente. Adicionalmente, este fator pode influenciar diretamente o processo de adsorção, pois quanto maior a velocidade de agitação, menor será a espessura da camada limite (i.e., camada periférica ao redor da partícula) e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa tende a ser menos significativa (MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980). Em outras palavras, o incremento da velocidade de agitação facilita o transporte do soluto para a superfície do sorvente.

O **tempo de contato** é um parâmetro importante que determina a duração necessária para obtenção do equilíbrio de adsorção. Geralmente, a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do tempo de contato e torna-se mais lenta perto do equilíbrio. De fato, não existe na literatura uma regra que defina o tempo de contato ideal para remoção - via adsorção - de determinado íon ou molécula. O efeito do tempo de contato da solução na interface sólido/líquido está associado, principalmente, ao tipo de adsorvente utilizado e, por sua vez, à afinidade deste material com os adsorvatos presentes no meio. É claro que outros fatores, como os já supracitados (i.e., área superficial, pH, temperatura, velocidade de agitação, etc.), também são relevantes na determinação da velocidade de adsorção.

A **dose do sorvente** é um parâmetro substancial no estudo da adsorção. É por meio deste fator que é possível estabelecer a capacidade de adsorção do material para uma determinada concentração de soluto (íon ou molécula). A indicação desta capacidade de adsorção está

relacionada com a quantidade de ‘sitos ativos’⁹ disponíveis no adsorvente. Alguns estudos afirmam, inclusive, que a eficiência de remoção está diretamente relacionada com o número de sítios disponíveis para adsorção (SUKUMAR et al., 2014). Assim, espera-se que quanto maior a dose do adsorvente, mais efetiva será a remoção do soluto presente na solução.

Diante do exposto fica evidente que os mecanismos de sorção dependem da interação/afinidade entre sorvente e sorvato correlacionados com as condições do sistema (i.e., pH, temperatura, velocidade de agitação, tempo de contato, área superficial e porosidade, etc.).

2.5.1.1 Equilíbrio de adsorção

A determinação do equilíbrio de adsorção fornece informações valiosas sobre o mecanismo sortivo envolvido. Na prática, o equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a concentração do adsorvato está em equilíbrio dinâmico com a interface (e.g., sólido/líquido) (HO; NG; MCKAY, 2000). Em outras palavras, o equilíbrio ocorre quando as moléculas (ou íons) fluem do meio aquoso para superfície do adsorvente, até que a concentração do soluto presente na fase líquida seja constante. Portanto, a análise do equilíbrio de adsorção é fundamental, pois permite o conhecimento do mecanismo sortivo (i.e., fisissorção ou quimissorção) e fornece uma estimativa da capacidade de sorção do material sorvente.

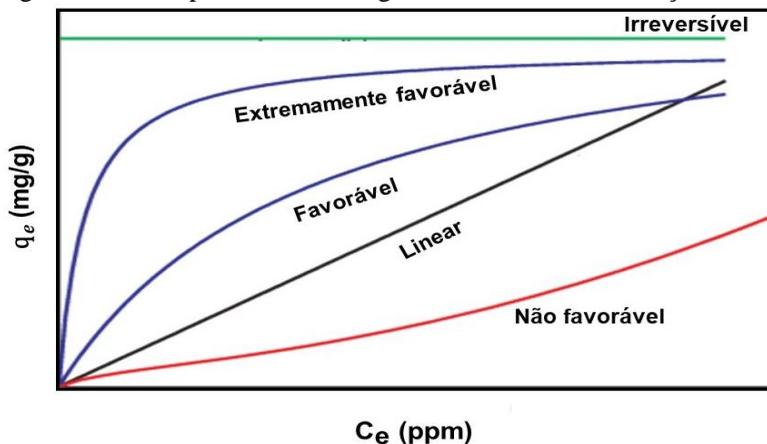
De fato, o estudo isotérmico é valioso, para tanto, que inúmeros estudos foram desenvolvidos com o intuito de estimar o equilíbrio de adsorção. Assim, as isotermas de adsorção foram desenvolvidas com a finalidade de expressar a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente, considerando um ponto de concentração de equilíbrio do adsorvato (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 2001).

A representação gráfica permite analisar o desempenho do processo de adsorção, sendo que as formas das curvas podem ser interpretadas, como um processo irreversível, favorável, extremamente favorável, linear ou não favorável. McCabe, Smith e Harriott (1993) descrevem o comportamento típico das isotermas representadas na Figura 10 como:

⁹ Refere-se ao local específico na superfície do adsorvente onde as moléculas (ou íons) do soluto podem ser adsorvidos.

- i) **Isoterma linear:** neste sistema é possível constatar que a massa de adsorvato retida – por unidade de massa do adsorvente – é proporcional à concentração no fluido;
- ii) **Isoterma favorável e extremamente favorável:** sua forma é representada por curvas côncavas, sendo consideradas favoráveis, pois a massa do adsorvato retida – por unidade de massa do adsorvente – é alta, mesmo com baixos níveis de concentração do adsorvato no fluido;
- iii) **Isoterma Irreversível:** quando a isoterma extrapola os limites do “extremamente favorável”, esta pode ser denominada de irreversível, já que a massa do adsorvato retida – por unidade massa do adsorvente – independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- iv) **Isoterma não favorável:** modelos de isoterma que apresentam uma curva convexa são denominados de desfavoráveis, devido a massa do adsorvato retida – por unidade de massa do adsorvente – ser considerada baixa, até mesmo, quando a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida não é muito alta.

Figura 10 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.



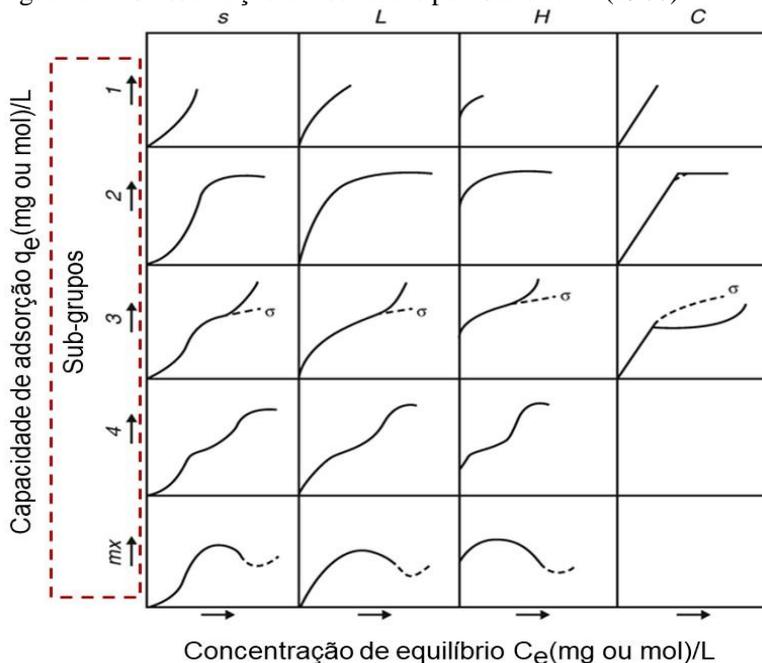
Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

Giles et al. (1960) propuseram um sistema de classificação mais amplo e detalhado, que divide as isotermas em quatro classes (i.e., S, L, H e C) e quatro subgrupos (i.e., 1,2,3 e 4). Esta metodologia sugere que a forma obtida pela isoterma contém informações sobre a natureza física do adsorvato e da superfície do adsorvente, além de ser capaz de definir o mecanismo de adsorção envolvido. De fato, previamente, Giles et al. (1960) desenvolveram esta classificação com base na adsorção de solutos

orgânicos. No entanto, posteriormente Giles, Smith e Huitson (1974) estenderam esta metodologia para outros componentes, tornando-a mais generalizada. Desta forma, ao longo dos anos, diversos autores utilizaram esta classificação para correlacionar os efeitos do processo de adsorção em suas pesquisas (FLORES LÓPEZ et al., 2018; XIE et al., 2017).

Para compreender melhor o sistema proposto por Giles et al. (1960), é necessário elucidar sobre as características de cada classe, conforme a representação gráfica demonstrada na Figura 11.

Figura 11 - Classificação de isotermas por Giles et al. (1960).



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960).

A isoterma do tipo “S” apresenta sua curva voltada para cima, indicando que houve associação entre as moléculas adsorvidas, por meio da chamada “adsorção cooperativa” (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). A direção inicial da curva demonstra que a adsorção se torna mais fácil a medida que a concentração aumenta. Na prática, a curva em “S”, normalmente aparece quando a molécula do soluto (i) é monofuncional; (ii) tem atração intermolecular moderada e; (iii) encontra forte competição por sítios ativos presentes no adsorvente (GILES et al., 1960).

Diante deste aspecto, é possível afirmar que neste tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e soluto é mais baixa, sendo que o ponto de inflexão da curva representa a concentração na qual a adsorção supera a complexação (LIMOUSIN et al., 2007).

A isoterma em “L” (*Langmuir*) é caracterizada pela presença de uma curvatura côncava, principalmente, devido à diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Assim, sugere uma saturação progressiva do sólido (adsorvente). Neste caso, é muito difícil ou não ocorre a formação de outra camada, em virtude da repulsão entre as moléculas adsorvidas (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

A curva do tipo “H” (*high-affinity*), como a própria denominação sugere, representa que o adsorvato tem grande afinidade com o adsorvente. Trata-se de um caso particular da isoterma “L”, sendo que a parte inicial é vertical, indicando que a quantidade adsorvida é alta (GILES et al., 1960; LIMOUSIN et al., 2007).

Por fim, a isoterma denominada de “C” (*constant partition*) possui uma relação linear entre a concentração no equilíbrio e a capacidade de adsorção (q_e/C_e), sendo, geralmente, utilizada para descrever processos de adsorção de poluentes em baixa concentração (LIMOUSIN et al., 2007). Fundamentalmente, esta linearidade característica da curva “C”, demonstra que o número de locais disponíveis para adsorção (i.e., sítios ativos) permanecem constantes (GILES et al., 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Os sub-grupos destas classes são organizados de acordo com a forma da curva e sua distância do ponto de origem. Desta forma, é possível correlacionar a afinidade e atração do adsorvato pelo material adsorvente com as características inerentes de cada classe (GILES et al., 1960).

Ao longo dos anos, diversas expressões matemáticas foram elaboradas com a finalidade de compreender o mecanismo sortivo envolvido. Sabe-se que alguns destes modelos de isotermas são baseados em uma descrição física simplificada do processo de adsorção e desorção, enquanto outros, são puramente empíricos e se destinam-se a correlacionar resultados e fatores obtidos por meio de dados experimentais. Neste sentido, as equações amplamente utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção envolvido, são os modelos propostos por Langmuir e Freundlich (DAI et al., 2017). Estes modelos são geralmente aplicados, pois permitem averiguar o mecanismo de adsorção envolvido (i.e., quimissorção ou fisissorção, respectivamente) e a capacidade de adsorção do material adsorvente.

Embora os modelos de Langmuir e Freundlich sejam comumente utilizados, estes se aplicam para sistemas de monocomponente (i.e., presença de um elemento químico por solução). De forma mais ampla, é possível afirmar que maioria dos estudos estimam o equilíbrio de adsorção por meio de testes utilizando monocomponente. Esta limitação ocorre, pois os dados experimentais de isotermas de multicomponentes são considerados difíceis de serem obtidos, sendo que existem poucos disponíveis até mesmo para os sistemas binários (i.e., dois elementos químicos por solução) (SCHEER, 2002).

Apesar dos modelos não monocomponentes serem mais complexos e raros, é possível citar alguns que se ajustam aos sistemas binários e/ou de multicomponentes, entre eles, a equação de Langmuir estendida (*extended Langmuir equation – EL*); isoterma de Langmuir estendida e modificada (*modified extended Langmuir - MEL*); equação estendida e modificada de Freundlich (*modified extended Freundlich equation - MEF*); isoterma estendida e combinada de Langmuir-Freundlich (*extended Langmuir-Freundlich - LFE*); equação estendida e modificada de Redlich-Peterson (*modified extended Redlich-Peterson – MERP*) e, por fim, o efeito da interação entre componentes (*effect of ionic interaction*) (HADI; BARFORD; MCKAY, 2013; LIMOUSIN et al., 2007; MARKHAM; BENTON, 1931; MCKAY; AL-DURI, 1991; MOHAN; CHANDER, 2001; NOUROUZI; CHUAH; CHOONG, 2009; PADILLA-ORTEGA; LEYVA-RAMOS; FLORES-CANO, 2013; WANG; LI, 2009).

No entanto, é necessário elucidar que a maioria dos modelos supracitados associam e/ou extraem informações do equilíbrio de adsorção com base na análise de monocomponente, e claro, posteriormente da interação entre os adsorvatos (multicomponentes). Em outras palavras, estes modelos objetivam averiguar a competição entre íons por sítios ativos presentes no adsorvente. Diante do exposto, fica evidente que estes modelos de isotermas modificados são eficientes quanto menor o número de componentes, sendo que alguns são apropriados apenas para os sistemas binários.

- **Modelo Linear**

Este modelo, considerado um dos mais simples, propõe que a massa do adsorvato retida pelo adsorvente é proporcional à concentração existente na fase líquida (MELO et al., 2014). Basicamente, o modelo estabelece que a quantidade de íons metálicos adsorvidos possui uma

relação de proporcionalidade com a concentração destes íons presentes na solução.

Para Giles, Smith e Huitson (1974) na isoterma linear o número de sítios ativos presentes no adsorvente permanece constante, mas não necessariamente com a mesma energia, durante toda a sua faixa de concentração até a saturação do substrato.

Diante desta perspectiva, a **Equação (5)** representa adequadamente o modelo em questão (MELO et al., 2014).

$$q_e = k_d \cdot C_e \quad (5): \text{Modelo de isoterma Linear}$$

Onde, “ q_e ” está associada à capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), “ C_e ” corresponde à concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e “ k_d ” é a constante de distribuição do adsorvente (L.g^{-1}).

• Modelo de Langmuir

Langmuir (1918) desenvolveu um modelo para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície infinita, uniforme, simples e não porosa, em função da pressão do fluido. Atualmente, é considerado um dos modelos mais empregados para descrever o equilíbrio de adsorção para diversos sistemas e interfaces. Basicamente, a isoterma considera que a adsorção não pode prosseguir além da cobertura de monocamada.

Este modelo tem como pressuposto que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente, envolvendo a formação de uma única camada, cuja energia de adsorção é constante e homogênea ao longo de toda superfície de cobertura (ETIM; EDUOK, 2013; LANGMUIR, 1918). Diante do exposto, fica evidente que o modelo de Langmuir pressupõe que o processo de adsorção está associado a quimissorção ou sorção química, pois admite que as forças que atuam no mecanismo de adsorção são semelhantes àquelas que envolvem a combinação química.

De forma mais ampla, é possível afirmar que este modelo baseia-se na ideia de um número limitado de sítios ativos ao qual não existe interação entre as moléculas adsorvidas (OKE; OLARINOYE; ADEWUSI, 2008; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). Para Ruthven (1984), é necessário considerar que este modelo assume teoricamente algumas premissas, entre essas: (i) que as moléculas são

adsorvidas em um número fixo de sítios; (ii) considera-se que cada local disponível para adsorção pode conter apenas uma molécula (adsorvato); (iii) todos os sítios são energeticamente equivalentes e; (iv) que não há interação/associação entre as moléculas adsorvidas com os sítios vizinhos.

Portanto, com base nas características citadas, a expressão matemática que representa o modelo proposto por Langmuir pode ser descrito como (**Equação (6)**) (MALIK, 2004; NOUROUZI; CHUAH; CHOONG, 2009):

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{(6): Modelo não-linear de Langmuir}$$

Onde, “ q_{\max} ” representa a capacidade máxima de adsorção em monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), “ C_e ” está relacionado a concentração de adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), “ K_L ” é uma constante associada à afinidade entre adsorvente e adsorvato ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e “ q_e ” estabelece a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

A forma linear desta isoterma pode ser expressa conforme a **Equação (7)** (FEROZE et al., 2011; SHARMA et al., 2010).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad \text{(7): Modelo linear de Langmuir}$$

As características essenciais da isoterma de adsorção de Langmuir podem ser expressas pela constante adimensional denominada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L) (**Equação (8)**) (HE et al., 2010; MALIK, 2004). Esta constante permite avaliar se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{(8): Parâmetro de equilíbrio de Langmuir}$$

Considerando que C_0 é a concentração inicial do adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), o valor do R_L indica que a forma da isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

- **Modelo de Freundlich**

A equação proposta por Freundlich (1906) descreve o mecanismo de adsorção reversível e não restrito à formação de monocamada. Este modelo é considerado um clássico, não apenas por ser uma das expressões matemáticas mais antigas - e atualmente uma das mais utilizadas - mas sim, porque consegue representar de forma satisfatória o mecanismo de adsorção física (fisissorção).

Embora obsoleto, mas longe do desuso, o modelo empírico de Freundlich assume a presença de uma superfície de adsorção heterogênea com sítios ativos que possuem diferentes energias de adsorção (ETIM; EDUOK, 2013; FREUNDLICH, 1906). Portanto, diferente do modelo proposto por Langmuir (1918), a isoterma Freundlich pode ser aplicada à adsorção de multicamadas com distribuição uniforme do calor e interação entre as moléculas adsorvidas (GHASEMI et al., 2014). Além disso, este processo admite que os locais disponíveis para adsorção com ligações mais fortes são ocupados primeiro, e que a esta força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do sítio (KAMARI et al., 2014).

A equação geral da isoterma de Freundlich pode ser expressa como **(Equação (9))** (HE et al., 2010; WEBER, 1972):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

(9): Modelo não-linear de Freundlich

Onde, “ q_e ” é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), “ C_e ” considera a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}), “ K_F ” e “ $1/n$ ” são constantes empíricas que representam, respectivamente, a capacidade e a intensidade de adsorção.

A linearidade da equação geral de Freundlich pode ser obtida por meio da expressão logarítmica, conforme a **Equação (10)** (ABDELFATTAH et al., 2016; ETIM; EDUOK, 2013).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{ou} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(10):
Modelo linear de Freundlich

Em geral, a medida que o valor de “ K_F ” aumenta, a capacidade de adsorção do adsorvente para um determinado adsorvato também aumenta (MALIK, 2004). A magnitude do expoente “ $1/n$ ” indica o favorecimento

da adsorção, sendo que, valores de $n > 1$ representam condições favoráveis. Adicionalmente, adsorção é considerada favorável quando o valor da constante de intensidade de adsorção fica entre 1 e 10 (NETHAJI; SIVASAMY; MANDAL, 2013).

Segundo Pandey, Sharma e Sambhi (2010), quanto maior o valor de “ n ” (menor valor de $1/n$) mais forte é a interação entre o adsorvente e adsorvato, já quando “ $1/n$ ” é igual a 1, indica que a adsorção é linear e que as energias de adsorção são idênticas para todos os sítios.

• Efeito da interação iônica

Sabe-se que a adsorção em sistemas de multicomponentes é complexa, principalmente, devido à competição entre os íons metálicos por sítios ativos presentes no adsorvente. Assim, os modelos de isotermas (e.g., Langmuir e Freundlich) apresentam efeitos satisfatórios quando se trata de adsorção de monocomponente. É necessário elucidar, como já mencionado, que existem modelos modificados e/ou estendidos que tentam descrever e se adequar aos processos de adsorção com mais de um componente químico. No entanto, para sistemas mais complexos, com muitos elementos químicos por adsorção, estes modelos modificados não são muito eficientes, pois através destes não se consegue estimar a interação entre os adsorvatos e/ou adsorvato/adsorvente, em virtude variedade de espécies químicas presentes.

Diante do exposto, Mohan e Chander, (2001) em seu trabalho sobre a capacidade de adsorção de íons metálicos presentes na Drenagem Ácida Mineral (DAM), propuseram uma metodologia de interpretação do processo de adsorção para sistemas de multicomponentes. Para os autores, o efeito das interações iônicas pode ser representado pela razão entre a capacidade de sorção de um íon metálico na presença de outros íons (q^{mix}) e a capacidade de sorção para o mesmo íon metálico quando presente sozinho na solução (q^0). A partir desta relação é possível considerar três relações (MOHAN; CHANDER, 2001; MOHAN; SINGH, 2002):

I -	$q^{\text{mix}} / q^0 > 1$	Considera-se que a adsorção é favorecida pela presença de outros íons metálicos;
II -	$q^{\text{mix}} / q^0 = 1$	Assume que não existe interação entre as espécies adsorvidas;
III -	$q^{\text{mix}} / q^0 < 1$	Admite-se que a adsorção de um componente é suprimida/inibida pela presença de outros íons metálicos.

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos com base na aplicação desta metodologia (MOHAN et al., 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; ZULFIQAR ALI et al., 2017).

2.5.1.2 Cinética de sorção

O estudo da cinética de adsorção é substancial para determinar a eficiência do processo de remoção de uma substância de interesse, pois fornece informações valiosas sobre os mecanismos que ocorrem durante a sorção. Dentre estes benefícios que o conhecimento da cinética pode proporcionar, destaca-se a capacidade de compreender e descrever a velocidade em que ocorre o processo de sorção. Neste contexto, é necessário elucidar que a velocidade de sorção está diretamente relacionada com a interação existente entre sorvente e o sorvato e o tempo de residência em que o sorvato permanece na zona interfacial sólido-líquido (HO; MCKAY, 1999). Assim, é possível determinar o tempo de remoção dos poluentes presentes na solução aquosa e, portanto, dimensionar sistemas mais eficientes de remediação.

É preciso salientar que a cinética de sorção pode ser conduzida por diferentes processos, entre estes ressaltam-se: I) a transferência do soluto para a camada de fluido (filme) que envolve a partícula do sorvente; II) o transporte do soluto a partir do filme para a superfície do sorvente (difusão externa); III) a transferência (difusão intrapartícula) do soluto presente na superfície do sorvente para os sítios ativos e; IV) a retenção do soluto nos sítios ativos do sorvente (MONTANHER; OLIVEIRA; ROLLEMBERG, 2007). A etapa de difusão externa (II) e a difusão intrapartícula (III) são consideradas controladoras do processo de sorção, pois podem ser afetadas pela concentração da solução e pela velocidade de agitação (VIDAL et al., 2014). Diante do exposto, o processo de agitação pode ser considerado suficiente para evitar a formação de um gradiente de concentração na solução e, desta maneira, a retenção do soluto nos sítios ativos do sorvente é vista como um mecanismo praticamente instantâneo (MONTANHER; OLIVEIRA; ROLLEMBERG, 2007; VIDAL et al., 2014).

Para compreensão do processo de sorção, são necessários dois importantes estudos físico-químicos: o equilíbrio de sorção (cf. item 2.5.1.1) e a cinética de sorção. A partir da cinética é estabelecida a velocidade de sorção do soluto e, conseqüentemente, o tempo de residência necessário para que a reação de sorção seja completada.

Sabe-se que ao longo dos anos diversas expressões matemáticas foram desenvolvidas com o objetivo de compreender o mecanismo de sorção. Alguns modelos matemáticos têm sido utilizados para analisar a cinética do processo de sorção utilizando como biorresíduos a casca de ovo ou cinza da casca de arroz; estudos reportam que as expressões matemáticas mais utilizadas e, que representam adequadamente o mecanismo de biossorção, são os modelos de (i) pseudo-primeira ordem de Lagergren; (ii) pseudo-segunda ordem de Ho e McKay; (iii) difusão intrapartícula e; (iv) Equação de Elovich (ANGELIS et al., 2017; GHASEMI et al., 2014).

Os modelos cinéticos são responsáveis por representar quantitativamente o comportamento da cinética ao longo do processo de adsorção com o intuito de dimensionar um sistema de tratamento e determinar a velocidade com que o soluto é removido da solução, ou seja, o tempo para que o adsorvato consiga acumular-se na superfície do adsorvente. Desta maneira, é imprescindível a seleção de um modelo matemático que seja compatível e consistente com o mecanismo de sorção proposto. Sabe-se, no entanto, que existe uma limitação intrínseca de cada modelo de adsorção. Esta restrição, normalmente, é originada devido a certas condições iniciais, associadas com as características pertinentes de cada processo de adsorção e às especificidades de cada experimento (CARONI, 2009).

- **Modelo de Pseudo-primeira ordem**

A expressão do modelo matemático de pseudo-primeira ordem de Lagergren foi a primeira equação a ser desenvolvida para descrever o mecanismo de sorção de um sistema líquido/sólido, baseado na capacidade de retenção do sólido (sorvente) (**Equação (11)**) (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{(11): Modelo de pseudo-primeira ordem – equação diferencial}$$

Onde, “ k_1 ” é a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}), “ q_e ” refere-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), “ q_t ” é a capacidade de adsorção em um determinado tempo t (mg.g^{-1}) e “ t ” é o tempo da reação (min).

Integrando a **Equação (11)** para as condições de contorno de ‘ $t=0$ a $t=t$ ’ e ‘ $q_t=0$ a $q_t=q_t$ ’, a expressão matemática pode ser rearranjada na forma linearizada (**Equação (12)**) (WU; TSENG; JUANG, 2000).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (12): \text{Modelo de pseudo-primeira ordem – equação linearizada}$$

Para Ho e Mckay (1998) duas considerações importantes sobre o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren devem ser consideradas; para os autores, (i) muitas vezes, o valor da capacidade de sorção no equilíbrio (q_e) é desconhecido, principalmente, em virtude do processo de adsorção ser extremamente lento, assim, é importante o conhecimento do “ q_e ” por meio do método de tentativa e erro ou via estudos isotérmicos; (ii) na maioria dos casos, este modelo não se ajusta para toda a faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável apenas nos 20 a 30 minutos iniciais do processo de sorção.

• Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay também é baseado na sorção na fase sólida e assume um mecanismo de quimissorção. Este modelo considera a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o sorvente e sorvato, conforme descrito nas estequiometrias apresentadas na **Equação (13)** (HO; MCKAY, 1999; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014).



Onde, P e HP representam os sítios ativos polares presentes no material sorvente e M^{2+} caracteriza os íons metálicos divalentes. É possível considerar que a lei da velocidade para as reações (**Equação (13)**) podem ser expressas como (**Equação (14)**) (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad \text{ou} \quad \frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (14)$$

Sendo que, $(P)_t$ e $(HP)_t$ correspondem ao número de sítios ativos ocupados no sorvente no tempo “ t ” e $(P)_0$ e $(HP)_0$ representam o número de sítios ativos no sorvente no equilíbrio. Assumindo que este modelo atribui que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios

ativos no sorvente, é possível reescrever a expressão matemática da lei da velocidade como expresso na **Equação (15)** (HO; MCKAY, 1998, 1999; WU; TSENG; JUANG, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (15): \text{Modelo de pseudo-segunda ordem – equação diferencial}$$

Considerando que, “ k_2 ” é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), “ q_e ” estabelece a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), “ q_t ” é a capacidade de adsorção em um determinado tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e “ t ” é o tempo da reação (min). A expressão pode ser rearranjada separando as variáveis da **Equação (13)**, obtendo-se a **Equação (16)** (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (16)$$

Integrando para as condições de contorno, ‘ $t=0$ a $t=t$ ’ e ‘ $q_t=0$ a $q_t=q_t$ ’, a expressão matemática pode ser reescrita conforme a **Equação (17)** (HO; MCKAY, 1999; HO; NG; MCKAY, 2000).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (17)$$

O modelo matemático na sua forma linearizada considera a seguinte expressão (**Equação (18)**) (HO; MCKAY, 1998, 1999; HO; NG; MCKAY, 2000; WU; TSENG; JUANG, 2000):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (18): \text{Modelo de pseudo-segunda ordem – equação linearizada}$$

A velocidade de sorção inicial “ h ” ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), considerando que $q_t/t \rightarrow 0$, pode ser calculada conforme a **Equação (19)** (HO; MCKAY, 1998; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014).

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (19)$$

- **Modelo de Difusão intrapartícula**

Este modelo pode ser aplicado quando a etapa limitante do processo de adsorção for considerada um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento (HO; MCKAY, 1999; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). Diante deste aspecto, o modelo proposto por Weber e Morris propõe uma abordagem quantitativa mais apropriada para distinguir entre o controle cinético e a taxa de difusão.

É necessário ressaltar que quando o processo de adsorção for controlado por um mecanismo de difusão intrapartícula, a velocidade de adsorção é influenciada, principalmente, pelo tamanho e configuração molecular do soluto, pela distribuição de tamanho do poro do adsorvente, pelas propriedades eletrocinéticas do adsorvente e adsorvato (WEBER; MORRIS, 1963). Diante deste premissa, os estudos de Mckay, Otterburn e Sweeney (1980) reportam que o tamanho das partículas é substancial dentro do processo, sendo que quanto maior o seu tamanho, mais predominante é o mecanismo de difusão intrapartícula. Adicionalmente, Mckay, Otterburn e Sweeney (1980) afirmaram que a velocidade de agitação do sistema é um fator importante, pois com o aumento da velocidade ocorre a redução da espessura da camada limite e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa do soluto ao redor das partículas adsorventes é menor.

O processo de adsorção pelo mecanismo de difusão intrapartícula pode apresentar um caráter de multi-linearidade, ou seja, admite a ocorrência de duas ou mais etapas durante a sorção (MCKAY, 1983; MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980). Em vista disso, Wu, Tseng e Juang (2000) selecionaram três estágios que estão associados ao mecanismo de difusão intrapartícula: (i) a primeira fase consiste na adsorção da superfície externa ou de adsorção instantânea; (ii) na segunda parte, o estágio de adsorção é gradual e controlado pela difusão intrapartícula e; (iii) na terceira fase, é estabelecido o equilíbrio final, sendo que a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração do soluto na solução.

Neste sentido, a expressão matemática que representa o modelo de difusão intrapartícula proposta por Weber e Morris está representada na **Equação (20)** (HO; NG; MCKAY, 2000; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014).

$$q_t = k_{in}.t^{1/2} + C$$

(20): Modelo de difusão intrapartícula

Onde, “ q_t ” representa a capacidade de adsorção em um determinado tempo t (mg.g^{-1}), “ k_{in} ” é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$), “ C ” corresponde a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg.g^{-1}) e “ t ” é o tempo da reação (min).

De acordo com a **Equação (20)**, é importante analisar o efeito das variáveis do sistema (i.e., tamanho do poro, propriedade do sorvente e sorvato, temperatura, pH, etc.) na expressão “ k_{in} ”. Para mecanismos de controle de difusão intrapartícula o “ $-k_{in}$ ” deve variar linearmente com o diâmetro da partícula. Esta regra ocorre pois a representação gráfica de “ q_t vs $t^{1/2}$ ” produz uma reta de inclinação “ k_{in} ”, que por sua vez, corresponde a um parâmetro de difusão intrapartícula (HO; NG; MCKAY, 2000).

• Equação de Elovich

A equação de Elovich ou de Roginsky-Zeldovich é amplamente utilizada para descrever a cinética de quimissorção, sendo adequada para sistemas com superfícies heterogêneas (e.g., sólido/líquido, gás/sólido) (WU; TSENG; JUANG, 2009). Este modelo é ideal quando o sistema de sorção química é considerado lento (LOW, 1960). A equação matemática que representa este modelo pode ser expressa como (**Equação(21)**) (HO; MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha(-\beta q_t) \quad (21): \text{Equação diferencial de Elovich}$$

Admitindo que, “ α ” representa a taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), “ β ” é uma constante relacionada ao grau de cobertura e à energia de ativação envolvida no processo de adsorção química (g.mg^{-1}) e “ q_t ” representa a capacidade de adsorção em um determinado tempo t (mg.g^{-1}) (HO; MCKAY, 1998; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). Integrando para as condições de contorno onde, ‘ $q_t = q_t$ para $t = t$ ’ e ‘ $q_t = 0$ para $t = 0$ ’, é possível obter a seguinte expressão (**Equação(22)**) (HO; MCKAY, 2002; WU; TSENG; JUANG, 2009):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (22)$$

Onde, $t_0 = 1/\alpha\beta$. Quando ‘ t ’ for considerado muito maior que ‘ t_0 ’, é possível reescrever expressão matemática de forma mais simples

(Equação (23)), sendo esta amplamente aplicada em estudos cinéticos utilizando o modelo de Elovich (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017; WU; TSENG; JUANG, 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (23)$$

2.5.2 Processos de neutralização e precipitação química

O mecanismo da neutralização é determinado pela reação química que ocorre entre um ácido $[H^+]$ e uma base $[OH^-]$, de modo que o pH do meio é neutralizado. A maioria dos processos de tratamento de drenagens ácidas de mina, incluem a adição de um reagente alcalino para a neutralização da acidez e posterior precipitação química dos íons metálicos. A precipitação química que ocorre na DAM, e também nas águas fluviáteis impactadas por este efluente, ocorre em virtude dos metais dissolvidos presentes nestas águas ácidas serem considerados insolúveis em ambientes alcalinos. Portanto, precipitam na forma de hidróxidos com o aumento do pH (USEPA, 1983).

Assim, no processo de neutralização de águas ácidas, com concentrações elevadas de íons metálicos, é sugerida a adição de álcalis suficiente para aumentar o pH do meio. Além da neutralização, fornece íons de hidroxila (OH^-) para promover a reação com os íons metálicos dissolvidos na solução aquosa. Algumas substâncias são capazes de atuar como agentes neutralizantes, como por exemplo, o calcário ($CaCO_3$), a cal virgem (CaO), a cal hidratada ($Ca(OH)_2$) e a soda caustica ($NaOH$) (POSSA; SANTOS, 2003).

É necessário ressaltar a importância do pH em processos de tratamento de águas ácidas, contendo altas concentrações de íons metálicos. O incremento deste fator é capaz de modificar a solubilidade dos metais, bem como os processos cinéticos e de hidrólise (USEPA, 1983), conforme pode ser evidenciado na Figura 12. Assim, com o aumento do pH, os íons metálicos presentes na solução aquosa precipitam na forma de hidróxidos formando uma interface sólido/líquido, que pode ser facilmente removida via mecanismos de separação de misturas (i.e., decantação, filtração, centrifugação, entre outros).

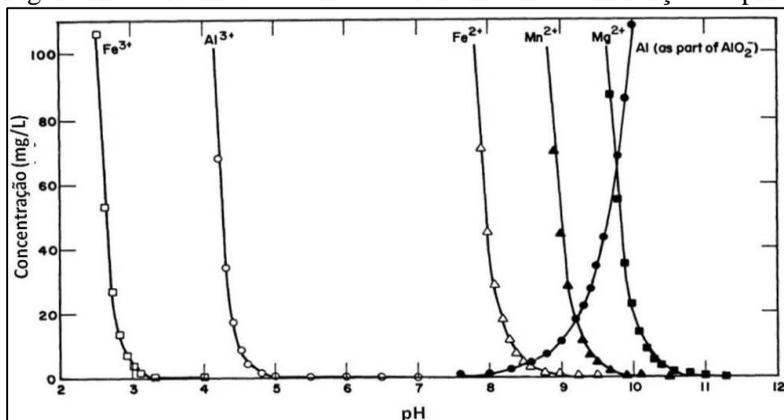
Os íons de ferro, um dos principais metais constituintes da DAM, podem ser encontrados nos estados oxidado ou reduzido, cuja solubilização/precipitação ocorrem em faixas de pH distintas. A forma oxidada é composta pelo íon férrico (Fe^{3+}) que precipita a pH mais baixo,

em torno de 3,5, sendo caracterizado por apresentar uma coloração laranja-amarelada, também conhecida como “*yellow boy*” (POSSA; SANTOS, 2003). Em contrapartida, o estado reduzido formado pelo íon ferroso (Fe^{2+}), converte-se em hidróxido ferroso a um pH aproximado de 8,5, sendo um precipitado com coloração peculiar azul-esverdeada (USEPA, 1983).

O alumínio está presente na DAM em sua forma catiônica dissolvida como Al^{3+} . Os íons Al^{3+} precipitam, geralmente, à faixa de $\text{pH} > 5$. No entanto, se solubiliza novamente a $\text{pH} > 9$ (FAULKNER; SKOUSEN, 1994), na forma de aluminato.

A precipitação do íon de manganês, encontrado na forma Mn^{2+} , é complexa devido ao seu estado de oxidação. Normalmente, o Mn^{2+} precipita em valores altos de pH que variam de 9 a 10,5 (POSSA; SANTOS, 2003). Porém, em virtude da interação com outros metais, o Mn^{2+} pode começar a precipitar em valores de pH um pouco superiores à 8, provavelmente, associado por co-precipitação com o ferro (USEPA, 1983).

Figura 12 - Solubilidade teórica dos íons metálicos em função do pH.



Fonte: Adaptado de USEPA (1983).

2.6 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS PELO MÉTODO DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Os métodos de planejamento experimental (*design of experiments* – DOE) aplicados com base na estatística são uma ferramenta importante,

quando o objetivo é avaliar um efeito sobre diferentes variáveis. Assim, permite um melhor rendimento e otimização de processos experimentais, com a redução de custos e tempo de desenvolvimento do projeto, além de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos.

Para compreender melhor o sistema de planejamento fatorial, é necessário definir alguns aspectos essenciais para a interpretação de dados. Estatisticamente, as amostras e seus processos de tratamento são analisados com base em variáveis, que podem ser dependentes ou independentes. As variáveis independentes (fatores) fazem jus à própria denominação, pois são aquelas que influenciam e determinam o processo, e que geralmente, são controladas pelo experimentador (LAKATOS; MARCONI, 1991). Adicionalmente, sabe-se que os fatores podem ser variados no sistema. Já as variáveis dependentes (respostas), referem-se àquelas que sofrem os efeitos das variáveis independentes, ou seja, correspondem aos fenômenos a serem descobertos.

Portanto, com as definições preestabelecidas, entende-se que o planejamento experimental deseja analisar como os fatores afetam e influenciam a resposta de um sistema. Desta forma, objetiva compreender as interações existentes entre os fatores de interesse e os resultados obtidos no experimento.

O planejamento fatorial experimental é uma estratégia de otimização alternativa frente ao método de tentativa e erro, principalmente, quando o objetivo da análise é encontrar as condições ideais de um processo (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017). Este método deve ser utilizado quando envolvem dois ou mais fatores de interesse no experimento, nos quais se necessita averiguar os efeitos destes sobre uma resposta. No planejamento fatorial, é comum que as tentativas experimentais sejam feitas com todas as combinações possíveis nos diferentes níveis dos fatores (i.e., grau ou faixa de variação de um fator) (MONTGOMERY; RUNGER, 2014). Kaps e Lamberson (2004) concluem que esta ferramenta estatística é útil quando se deseja descobrir as interações entre as variáveis, de modo a concluir qual a combinação é a mais adequada. Assim, o planejamento fatorial é uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais, que permite encontrar as melhores condições de tratamento.

O primeiro passo para o planejamento fatorial é a identificação das variáveis independentes que influenciam o sistema, ou seja, os fatores responsáveis pela alteração no processo (DE BRITO et al., 2002). As etapas subsequentes consistem em determinar os níveis dos tratamentos e selecionar os delineamentos mais detalhados e específicos para o estudo, como por exemplo, os Delineamentos do Compostos Centrais (DCC), que

são uma ferramenta dentro planejamento fatorial que auxiliam a otimização dos processos (NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014).

2.6.1 Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR)

Os planejamentos fatoriais são frequentemente utilizados quando os experimentos envolvem vários fatores. Um dos métodos mais importantes e amplamente utilizado é o planejamento fatorial 2^K , em que o “k” corresponde ao número de fatores e o “2” estabelece a quantidade de níveis (MONTGOMERY; RUNGER, 2014). Deste modo, o planejamento fatorial 2^K , consiste em “k” fatores cada um com somente dois níveis. Os níveis podem ser determinados como “alto / superior” ou “baixo / inferior”, sendo comum o emprego de sinais (+) e (-) para identificar, respectivamente, os níveis superiores e inferiores (GUERRA, 2015). O modelo mais simples de planejamento fatorial 2^K é o 2^2 , que corresponde a dois fatores cada um com dois níveis.

O Delineamento do Composto Central (DCC) é um delineamento fatorial simétrico (i.e., quando todos os pontos são equidistantes ao ponto central) e de segunda ordem, que apresenta vantagens frente a outros planejamentos experimentais. Dentre estes benefícios ressaltam-se, a possibilidade de um número menor de combinações entre os fatores e seus respectivos níveis e a forma sequencial em que os experimentos podem ser realizados, que torna o processo mais otimizado (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001). Sabe-se que o DCC pode apresentar modelos rotacionais, ortogonais e/ou não ortogonais (CONAGIN, 1982).

O Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) é constituído por uma parte fatorial 2^K axial, formada por níveis positivos ($+\alpha$) e negativos ($-\alpha$) e pontos centrais (FABIAN, 2012; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014). Segundo Box e Hunter (1956), o sistema rotacional é definido em virtude do valor atribuído ao “ α ”, portanto, este delineamento assegura que a resposta estimada tenha uma variação constante e que todos os pontos estejam à mesma distância do ponto central.

Os pontos centrais são substanciais no DCCR, pois melhoram as estimativas dos efeitos quadráticos, garantem graus de liberdade¹⁰ adicionais aos erros e permitem informações extras dos pontos centrais, onde normalmente estão localizados os melhores valores-resposta

¹⁰ Define-se graus de liberdade como o número de comparações independentes que podem ser feitas entre os elementos de uma amostra (MONTGOMERY; RUNGER, 2014).

(MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001). Embora a literatura forneça flexibilidade quanto aos número de pontos centrais no planejamento fatorial, existe um consenso que afirma que as réplicas são importantes para fornecer uma medida de erro puro e, principalmente, para estabilizar a variância da resposta prevista (FERREIRA et al., 2007). Assim, para obter uma resposta mais precisa do erro, quanto mais replicar o ponto central, maior a efetividade e garantia do experimento.

No DCCR é atribuído um número fixo de níveis (superior e inferior) para cada fator de interesse. Os fatores ou variáveis independentes, normalmente são controlados pelo experimentador. Em contrapartida, as variáveis dependentes configuram-se nos efeitos de uma ou mais variáveis (fatores) sobre a resposta.

A metodologia de superfície de resposta (*Response surface methodology* – RSM) representa um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas desenvolvidas, principalmente, com base no DCC (BA; BOYACI, 2007). Esta metodologia tem como objetivo otimizar e melhorar processos nos quais uma resposta de interesse pode ser influenciada por diversas variáveis. O processo de remoção da acidez e metais pesados presentes em águas fluviais contaminadas com DAM, por meio da sorção em biomateriais, é influenciado por diversas variáveis, como a quantidade relativa de material (substrato), o pH, a velocidade de agitação e o tempo de contato entre o sorvente/sorvato. De acordo com Núñez-Gómez et al. (2017), o DCCR é uma ferramenta eficaz dentro do planejamento fatorial experimental, que permite o conhecimento das melhores condições para a remoção de poluentes utilizando biossorventes.

A Análise de Variância, também denominada de ANOVA, consiste em um método de decompor a variabilidade total de um conjunto de observações, medida como a soma dos quadrados das diferenças destas observações em relação à sua média (MONTGOMERY; RUNGER, 2014).

2.7 TOXICOLOGIA AMBIENTAL

A toxicologia é considerada a ciência que estuda os efeitos deletérios de uma substância química aos organismos-teste, por meio de condições específicas de exposição. Em outras palavras, a toxicologia é responsável por investigar experimentalmente a natureza, a ocorrência, os mecanismos e os fatores de risco associados aos efeitos nocivos do agente químico ao meio ambiente. Com base neste pressuposto, a

‘ecotoxicologia’, um termo amplamente empregado, consiste em analisar as modalidades de contaminação do ambiente oriundas de substâncias naturais ou sintéticas, normalmente, de origem antropogênica (GUARATINI et al., 2008).

Segundo Aragão e Araújo (2008), os ensaios de toxicidade têm diversas finalidades, como por exemplo: (i) determinar a toxicidade de agentes químicos, efluentes líquidos antes e após tratamento, lixiviados de resíduos sólidos, etc.; (ii) estabelecer critérios e padrões de qualidade das águas; (iii) analisar a necessidade de tratamento de efluentes líquidos quanto às exigências de controle ambiental e; (iv) auxiliar programas de monitoramento ambiental. De fato, inúmeras são as aplicações dos ensaios ecotoxicológicos, cujos benefícios garantem, sobretudo, a proteção da vida aquática e terrestre. Portanto, é evidente a importância de estudos dos efeitos ecotoxicológicos em projetos envolvendo tratamento de água.

Sabe-se que é comum o uso de organismos-teste para análise do potencial de toxicidade de uma substância. Para avaliar a toxicidade de agentes químicos nos sistemas hídricos, são realizados ensaios com organismos representativos presentes nos ambientes de água doce, estuarina ou marinha (ARAGÃO; ARAÚJO, 2008). Portanto, é necessário considerar que a toxicidade de um poluente varia de acordo com o tempo de exposição (crônica ou aguda) e de suas concentrações. A toxicidade aguda consiste em avaliar a capacidade de um efluente de causar efeito tóxico aos organismos-teste durante um curto período de tempo (GUARATINI et al., 2008). Em contrapartida, a toxicidade crônica tem como objetivo expor os organismos-teste por um intervalo de tempo mais prolongado (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

A escolha dos organismos-teste é importante para compreender e avaliar os efeitos tóxicos de uma substância. Normalmente, a seleção destes organismos é feita com base em alguns critérios, tais como: (i) sensibilidade à variedade de substâncias; (ii) disponibilidade e representatividade; (iii) facilidade de manutenção do organismo-teste e; (iv) cultura/ manejo sob condições de laboratório (USEPA, 1994). Recomenda-se, sempre que possível, o uso de organismos oriundos do próprio corpo receptor, pois garante a eficiência dos resultados no que concerne à representatividade de espécies e a extrapolação de resultados para o ambiente. Existe inúmeros organismos que podem ser utilizados em testes toxicológicos. Entre estes é possível citar a *Artemia sp.*, *Lactuca sativa* (alface) e *Allium cepa* (cebola).

2.7.1 Análise toxicológica utilizando a *Artemia sp.*

A *Artemia sp.* é um crustáceo da ordem Anostraca (sem carapaça), popularmente conhecido como camarão salino (*brine shrimps*). Estes organismos habitam ambientes hipersalinos de várias partes do mundo, alimentando-se, basicamente de fitoplâncton. Embora sejam considerados organismos halófilos, capazes de resistir a ambientes com alta faixa de salinidade, também se adaptam em corpos d'água que sofrem grandes variações sazonais (MUÑOZ et al., 2008). Tolerante e extremamente resistente a variações na concentração de oxigênio, a *Artemia salina* é uma espécie que enfrenta adversidades ambientais sob condições extremas (NUNES et al., 2006). Em vista disto, estes organismos são muito utilizados em ensaios toxicológicos. Cabe destacar algumas vantagens no uso destes organismos em testes toxicológicos, entre os quais: (i) a rapidez e o custo-efetividade na elaboração dos ensaios; (ii) a durabilidade dos ovos, que garantem, sobretudo, a homogeneidade da população e a disponibilidade dos cistos durante o ano todo, eximindo a necessidade de meios de cultura; (iii) a fácil manipulação e manutenção em condições laboratoriais e; (iv) a alta adaptabilidade a várias condições de teste (LIBRALATO et al., 2016; NUNES et al., 2006).

2.7.2 Testes de fitotoxicidade utilizando a *Allium Cepa L.*

Ao longo dos anos, diversos ensaios realizados com plantas têm demonstrado eficiência na avaliação da citotoxicidade¹¹, genotoxicidade¹² e mutagenicidade¹³ de várias substâncias químicas (RANK et al., 2002). Entre as plantas superiores, a espécie *Allium cepa* tem sido amplamente utilizada para detectar uma grande variedade de poluentes ambientais, sendo considerada uma excelente bioindicadora.

Além da simplicidade do teste, *A Cepa* apresenta características importantes que são essenciais para análise toxicológica, sendo possível destacar: a sua cinética de proliferação; o rápido crescimento das raízes;

¹¹ Define-se a capacidade de uma substância de causar efeitos nocivos para estrutura e função celular.

¹² Define-se a propriedade de uma substância de causar danos ao material genético da célula/organismo.

¹³ Define-se a capacidade de uma substância de induzir trocas na sequência de pares de bases do material genético.

o grande número de divisão celular; a sua elevada tolerância e sensibilidade a diferentes condições de cultivo e; por último, a disponibilidade e facilidade de manuseio deste organismo em condições laboratoriais (ANACLETO; ROBERTO; MARIN-MORALES, 2017; LEME; MARIN-MORALES, 2009). Assim, os ensaios utilizando este organismo-teste são recomendados pela “*US Environmental Protection Agency – USEPA*”, para determinação de efeitos ecológicos de substâncias tóxicas (USEPA, 1996).

2.7.3 Testes de fitotoxicidade utilizando a *Lactuca Sativa L.*

A espécie *Lactuca Sativa L.*, comumente denominada de alface, é uma hortaliça amplamente cultivada em diversos países. É comum utilizar a *L. sativa* em testes de fitotoxicidade, em ensaios de germinação, principalmente devido a sua simplicidade. Este organismo-teste é considerado barato por empregar equipamentos de baixo-custo, sendo confiável e eficiente na estimativa do potencial tóxico da substância de análise, pois é sensível ao estresse ambiental (CHARLES et al., 2011). E assim como a *Allium cepa*, esta espécie também é recomendada pela USEPA (1996) para análise dos efeitos nocivos de uma substância.

2.8 MARCO LEGISLATIVO APLICÁVEL

A região carbonífera de Santa Catarina, como já mencionado, é fortemente marcada pela degradação ambiental oriunda da mineração de carvão. Sabe-se que durante quase um século esta atividade deixou às margens a questão da qualidade dos recursos ambientais, prevalecendo apenas os interesses econômicos. Embora a Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 (BRASIL, 1988) afirme em seu art. nº 225 que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida [...]”, percebe-se que os impactos ambientais negativos ao meio – ainda – refletem proporções alarmantes, e na região carbonífera sul catarinense é agravado pelos passivos ambientais da mineração de carvão. Um problema grave, persistente e antigo, que por meio da ação civil pública nº 93.8000533-4 de autoria do Ministério Público Federal (MPF) no ano de 2000, condenou solidariamente as empresas carboníferas responsáveis pelos danos ambientais a recuperarem seus passivos provenientes do setor mineral no sul do estado de Santa Catarina (CASTILHOS; FERNANDES, 2011). Assim, a região teve seu primeiro avanço na busca

da melhoria da qualidade ambiental e socioambiental. No Brasil, atualmente, as legislações específicas para o setor extrativo mineral estão definidas no Código de Mineração (BRASIL, 1967) e em outras normas e regulamentações correlatas. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio de suas atribuições estabelece na Resolução nº 1/1986, que os empreendimentos que desenvolvem suas atividades por meio da extração de minério, necessitam do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e seu respectivo Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) (BRASIL, 1986). Além da elaboração do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) (BRASIL, 1989).

A legislação ambiental brasileira não define critérios ou regulamentações específicas para os efluentes de mineração e/ou seus corpos hídricos receptores. No entanto, frente a esta lacuna, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) instituída por meio da Lei nº 9.984/1997, estabelece fundamentos relacionados ao uso da água e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SNGRH), responsável por coordenar a gestão integrada das águas (BRASIL, 1997). Atualmente, existem diversas normativas legais pertinentes aos recursos hídricos, conforme demonstrado no Quadro 5. Estas regulamentações de âmbito federal ou estadual, definem limites máximos de concentrações de diferentes compostos.

Quadro 5 - Amparo legal relacionado aos recursos hídricos.

Norma	Órgão	Descrição	Referência
Resolução nº 357/2005	CONAMA	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.	(BRASIL, 2005b)
Resolução nº 430/2011	CONAMA	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.	(BRASIL, 2011)
Portaria nº 017/2002	FATMA/IMA ^c	Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.	(SANTA CATARINA, 2002)

^a CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos; ^b ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; ^c FATMA – Fundação do Meio Ambiente. Atualmente é chamado Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

A pesquisa desta dissertação foi planejada de forma estratégica, fundamentada em seis diferentes etapas que formaram a estrutura um processo dinâmico, inter-relacionado e interdependente. Assim, os resultados de cada etapa desenvolveram um papel substancial na construção da análise realizada, colaborando, deste modo, para que as respostas fossem as mais satisfatórias possíveis. Conforme apresentado na Figura 13, os procedimentos experimentais consistiram em: (i) ensaios preliminares; (ii) estudos morfológicos; (iii) planejamento fatorial; (iv) estudos cinéticos; (v) estudos isotérmicos e; (vi) estudos toxicológicos.

Ensaio preliminar de tratamento: Os testes iniciais de tratamento tiveram como finalidade a análise do desempenho dos bioSORVENTES selecionados (i.e., cinza da casca de arroz e a casca de ovo) na remoção da acidez e dos íons metálicos presentes na água fluvial impactada por DAM (AIDAM). Diante do exposto, o biorresíduo que apresentou os melhores resultados de tratamento, foi selecionado para compor as etapas subsequentes.

Estudos morfológicos: Considerado de extrema importância e relevante na compreensão dos aspectos associados à sorção, a análise morfológica e estrutural do biorresíduo selecionado permitiu correlacionar a eficiência do processo de tratamento com as características intrínsecas do bioSORVENTE. Assim, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais: (i) a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que proporcionou uma caracterização qualitativa, permitindo a identificação estrutural do biorresíduo, principalmente, no que se refere aos grupos funcionais do material; (ii) por sua vez, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), concedeu informações sobre as características microestruturais de uma amostra por meio de diferentes ampliações; já a Espectrometria de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS), é conhecida por ser uma ferramenta útil da MEV, permitiu a identificação semiquantitativa de elementos químicos presentes no objeto sólido; (iii) a Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) determinou o tamanho das partículas presentes do bioSORVENTE, bem como evidenciou sua homogeneidade e; (iv) por meio da análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET), foi possível determinar a porosidade e a superfície específica do biorresíduo.

Otimização dos experimentos: O delineamento do composto central rotacional (DCCR) foi a ferramenta estatística que permitiu a otimização do processo. Assim, por meio deste foi possível o conhecimento das melhores condições de tratamento da água do Rio

Sangão impactada por DAM. Partindo deste pressuposto, o método foi embasado no planejamento fatorial 2^2 , cujos fatores de análise consistiram na dose do biossorvente e na velocidade de agitação. As respostas foram avaliadas de acordo com os percentuais de remoção do íon de análise.

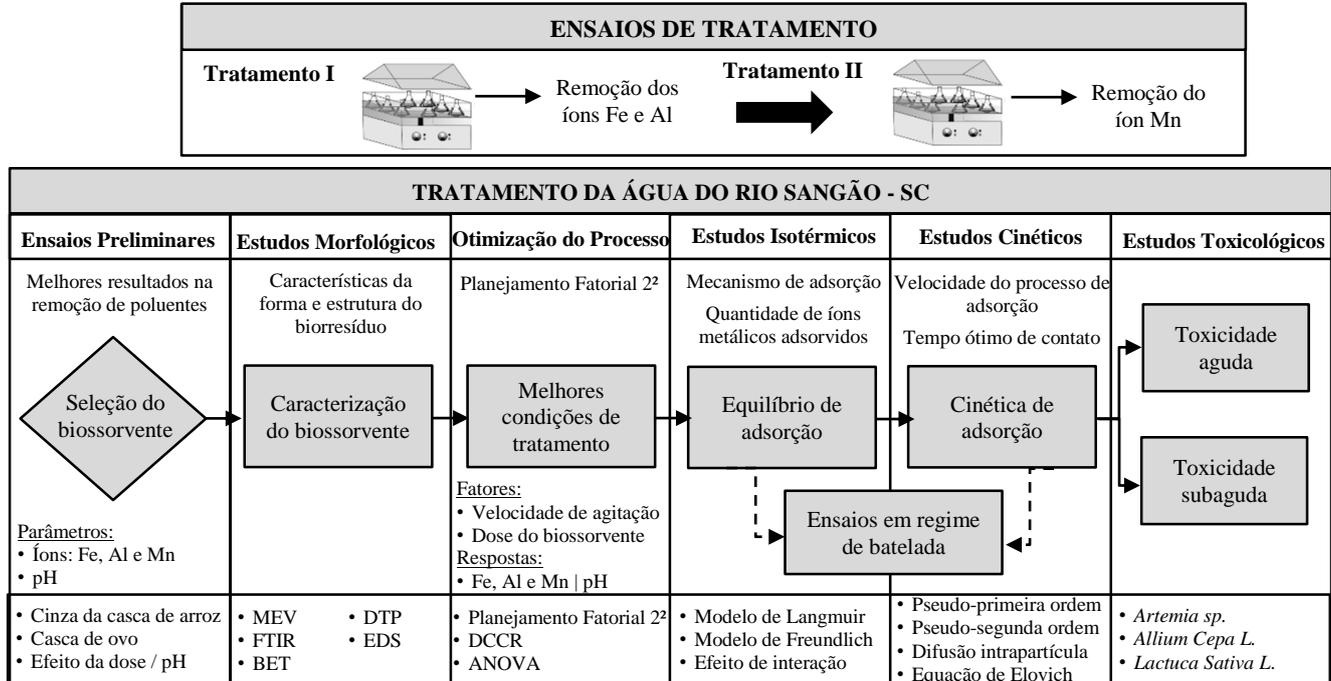
Estudos isotérmicos: Estes ensaios proporcionaram o conhecimento do ponto de equilíbrio entre a concentração de sorvato na fase líquida e as partículas do mesmo adsorvidas no sorvente. Para a determinação das isoterms deste estudo, foram aplicados os modelos de isoterma Linear, de Langmuir e de Freundlich. Cabe destacar, que estes modelos matemáticos permitiram o conhecimento do mecanismo de adsorção envolvido no processo.

Estudos cinéticos: Esta etapa possibilitou determinar o tempo ótimo de tratamento, e assim, estimar a velocidade do processo de adsorção. Desta maneira, foi possível a análise da eficiência dos ensaios de tratamento, verificada por meio de modelos matemáticos consolidados e amplamente utilizados na literatura. Neste contexto, foram empregados, para fins deste estudo, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e equação de Elovich.

Estudos toxicológicos: Esta etapa teve como objetivo evidenciar se a água fluvial impactada por DAM apresenta ou não efeitos tóxicos, antes e após os ensaios de tratamento. Desta forma, foram empregados distintos organismos-teste, entre os quais, o microcrustáceo *Artemia sp.*, *Allium cepa L.* e *Lactuca sativa*, em ensaios de toxicidade aguda e subaguda.

É necessário ressaltar que os métodos apresentados nesta pesquisa foram devidamente padronizados para manter a confiabilidade e veracidade dos resultados obtidos.

Figura 13 – Planejamento metodológico dos ensaios de remediação.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHA), considerada a Região Hidrográfica do Extremo Sul Catarinense (RH-10), abrange uma área de 3.089 km², abrigando 16 municípios (SANTA CATARINA, 2014, 2018). No que concerne ao aspecto socioeconômico, a região de confluência da BHA é destaque como a maior produtora de arroz irrigado do Estado, com cerca de 56.000 ha de lavoura irrigada (SANTA CATARINA, 2015). Entre os vastos campos de arroz, a região também agrega outros importantes setores da economia, como os polos cerâmicos e a extração de carvão mineral.

A sub-bacia do Rio Mãe Luzia contribui com uma drenagem de, aproximadamente, 1.501 km², cujos principais afluentes são: rio São Bento, rio do Cedro, rio Manoel Alves, rio Sangão e o rio Fiorita (ALEXANDRE, 2000; IPAT/UNESC, 2010). O Rio Sangão (RS), um dos afluentes do rio Mãe Luzia, possui um traçado sinuoso, evidenciado por seus meandros bem definidos, drenando uma área aproximada de 189,4 km² (Figura 14) (IPAT/UNESC, 2010). Este recurso hídrico tem suas principais nascentes em elevações com até 330 metros de altitude (ALEXANDRE et al., 2017).

Figura 14 – Vista da foz do rio Sangão com o Rio Mãe Luzia | 2018.



Fonte: Imagem obtida do *Google Earth* cuja adaptação foi elaborada pela autora (2019).

O RS encontra-se seriamente degradado, principalmente, devido aos despejos das atividades de mineração, cujas práticas no passado eram ambientalmente inadequadas. Cabe destacar que a bacia de drenagem do RS, durante a década de 70, abrigou o maior número de atividades de beneficiamento de carvão (ALEXANDRE et al., 2017). Em decorrência, houve a formação de extensas áreas com deposição de rejeitos da mineração de carvão. Sem qualquer controle ambiental, o arraste dos finos de carvão e pirita, inevitável durante a ação das águas da chuva, foram se acumulando ao longo do rio, contribuindo para a perda da qualidade da água, danos à biota e problemas recorrentes de assoreamento. Assim, com aproximadamente 70 km de extensão, o RS é considerado um dos principais contribuintes da carga poluidora que aflui no rio Mãe Luzia (ALEXANDRE, 2000; IPAT/UNESC, 2010). Embora a atividade de mineração de carvão tenha contribuído substancialmente para atual situação do canal, este recurso hídrico também recebeu o impacto oriundo dos despejos das atividades industriais e esgotos domésticos provindos das cidades.

3.2 PROCEDIMENTOS PADRONIZADOS

3.2.1 Coleta da AIDAM

As amostras da água fluvial foram obtidas do RS, cujas coordenadas geográficas compreenderam a latitude 28°45'48,28"S e longitude 49°25'56,36"O, localizando-se entre a divisa dos municípios de Criciúma e Forquilha, estado de Santa Catarina - Brasil (Figura 15).

Figura 15 - A) Localização; B) Trecho do Rio Sangão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

As coletas foram realizadas em ponto de fácil acesso, sendo armazenadas em garrafas de polipropileno de 5 litros de capacidade (não estéreis). Neste procedimento, salienta-se que houve o cuidado de preencher completamente o recipiente afim de evitar a oxidação e preservar as características da amostra. Para manter a padronização dos experimentos e com o objetivo de estimar os efeitos do processo de tratamento durante o fluxo normal do canal, as coletas da água do RS foram obtidas em períodos com baixo índice de precipitação pluviométrica. Sabe-se que o regime e a distribuição de chuvas alteram as condições do meio, para tanto que a vazão, a concentração dos íons metálicos e outros fatores físico-químicos, sofrem modificações em períodos de cheias e estiagem. Volpato, Menezes e Silva (2017) ressaltam que a maioria dos íons metálicos transportados pelas águas superficiais são, sob determinadas condições físico-químicas normais, rapidamente adsorvidos pelo material particulado; no entanto, a imobilização destes metais nos sedimentos de fundo não é necessariamente permanente, podendo ser liberado como resultado de alterações químicas ocorridas no meio aquático.

Cabe destacar que foram realizadas diferentes coletas, no mesmo ponto amostral, em diferentes períodos do ano. Este aspecto foi relevante para compreensão da dinâmica do recurso hídrico de estudo, e para a análise quanti e qualitativa dos poluentes presentes no meio.

3.2.2 Preparação dos biorresíduos

3.2.2.1 Cinza da casca de arroz (CCA)

A CCA, assim como já mencionado, é o produto da transformação térmica da casca de arroz. Em vista disto, e considerando que as propriedades físico-químicas do material da CCA são influenciadas pelo tipo de tratamento térmico submetido, as CCAs foram conceitualmente subdivididas em dois grupos: (i) a obtida pela indústria de beneficiamento (CCA_{600°C}) e; (ii) a preparada em escala de laboratório (CCA_{300°C}, CCA_{400°C} e CCA_{500°C}). Esta distinção foi aplicada com o intuito de avaliar a correlação existente entre o efeito da temperatura de queima do biorresíduo e a capacidade de sorção dos íons metálicos presentes na fase líquida.

A CCA e a casca de arroz foram gentilmente cedidas por uma indústria de beneficiamento de arroz, localizada no município de Turvo (SC) - Brasil. Na usina de beneficiamento do grão, a casca de arroz é

queimada para o aquecimento das caldeiras atingindo a temperatura de 600°C. Assim, a CCA é gerada como subproduto do beneficiamento energético, à temperatura de 600°C.

Por outro lado, as CCAs obtidas em laboratório foram preparadas por exposição da casca de arroz à calcinação em forno mufla durante 1 hora em distintas faixas de temperatura (300°C, 400°C e 500°C)¹⁴.

Para obtenção de uma granulometria mais homogênea, todos os biorresíduos foram tamisados em peneiras não padronizadas de malha aproximada de 80 *mesh*.

3.2.2.2 Casca de ovo (CO)

A casca de ovo (CO) é um resíduo sólido amplamente gerado em indústrias alimentícias, restaurantes e domicílios. Sabe-se que a CO e a membrana de involucro¹⁵ possuem diferentes características físico-químicas. No entanto, de acordo com a literatura¹⁶, a membrana de involucro possui propriedades estruturais, como a presença de grupos funcionais ligantes, que podem auxiliar no tratamento via sorção. Em vista disto, o biorresíduo foi preparado com a presença desta membrana. Assim, além de contribuir para remoção dos poluentes, também garante que o tratamento seja realizado utilizando o resíduo na sua forma *in natura*, reduzindo etapas durante o processo.

A metodologia utilizada para obtenção da CO foi baseada na descrição feita por Flores-Cano et al. (2013) e Senthilkumar et al. (2015), com algumas modificações. A preparação prévia do biossorvente consistiu na remoção das impurezas e restos de matéria orgânica por meio da lavagem com água destilada. Após este procedimento, o biorresíduo foi seco, para remoção do excesso de umidade, em estufa à temperatura 100°C durante 24 horas. Posteriormente, a CO foi pulverizada em liquidificador para o fracionamento do tamanho das partículas do sólido. E por fim, o biossorvente foi tamisado em peneiras não padronizadas de malha aproximada de 80 *mesh*, com o intuito de promover a homogeneização e aumentar a superfície de contato.

¹⁴ Designa-se as siglas CCA_{300°C}, CCA_{400°C} e CCA_{500°C} cuja temperatura subscrita corresponde à respectiva temperatura de calcinação da casca de arroz.

¹⁵ Refere-se à membrana presente na casca de ovo considerando ambas as camadas (interna e externa).

¹⁶ Recomenda-se a leitura do capítulo “II Revisão bibliográfica”, item 2.4.2.

3.2.3 Ensaios de remediação dos poluentes - Padronização

Os testes de remediação da água do RS foram realizados no Laboratório de Tratamento de Efluentes e Ecotoxicologia (LABEFLUTOX) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os ensaios contemplaram duas etapas de tratamento, denominadas de “tratamento I” e “tratamento II”.

O “tratamento I” teve como objetivo reduzir a competição dos íons metálicos provenientes da fase líquida por sítios ativos presentes no biossorvente. Assim, é possível afirmar que esta etapa consistiu no tratamento direto da AIDAM. Nas condições preestabelecidas de cada estudo¹⁷, a água fluvial foi tratada com o biossorvente selecionado nos ensaios preliminares, promovendo, a redução da concentração de algumas espécies catiônicas, sobretudo, do Fe e Al – íons metálicos de interesse para fins deste estudo.

O “tratamento II”, por sua vez, é uma etapa que deriva do tratamento I, sendo considerado, deste modo, um tratamento complementar da AIDAM. A finalidade deste processo foi reduzir a concentração do íon Mn e promover o incremento do pH. Para isto, após a redução da concentração de íons metálicos presentes na AIDAM bruta por meio do tratamento I, a água pré-tratada foi submetida, nas condições estabelecidas de cada estudo, ao tratamento complementar, que consistiu em acrescentar à água resultante do tratamento I uma nova adição do biorresíduo. Cabe enfatizar que este tratamento adicional foi necessário pois a remoção do íon Mn é complexa e difícil devido, principalmente, a sua alta solubilidade em meio ácido ou neutro (pH de precipitação em torno de 9) (USEPA, 1983). Assim, o íon Mn é considerado extremamente resistente até mesmo aos tratamentos convencionais que empregam o uso de agentes alcalinos que, normalmente, promovem facilmente a precipitação de outros íons metálicos.

Em todos os estudos referentes ao tratamento da AIDAM, salvo no morfológico, que teve sua metodologia específica, os experimentos foram efetuados em erlenmeyers individuais de polipropileno (não estéreis) com capacidade volumétrica total de 250 mL, contendo o volume de AIDAM e a dosagem de biorresíduo predeterminados, vedados com um filme plástico para evitar a entrada de impurezas presentes no ambiente. Os ensaios foram conduzidos em banho termostático com agitação modelo

¹⁷ Refere-se aos ensaios preliminares, planejamento fatorial, estudos cinéticos, isotérmicos e toxicológicos.

Dubnoff NT 232, em temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Para manter a padronização dos ensaios, em cada serie foi adicionada uma amostra de controle, que representa a amostra líquida de AIDAM sem a presença do biorresíduo. As análises foram realizadas em replicata. Após o período de tratamento, as amostras foram filtradas à vácuo com membranas de acetado de celulose com tamanho do poro de $0,45 \mu\text{m}$ da marca *Sartorius Stedim Biotech*, com o auxílio do suporte para filtros em policarbonato de 47 mm de diâmetro, também da marca *Sartorius Stedim Biotech*. Salienta-se que estes procedimentos foram análogos para os tratamentos I e II.

3.2.4 Determinação dos parâmetros físico-químicos antes e após o tratamento

Sabe-se que o baixo valor do pH da DAM favorece a dissolução dos metais presentes nas rochas ao longo do leito do rio e que, em virtude disto, diferentes íons metálicos podem ser encontrados em elevadas concentrações, dependendo da mineralogia da rocha. Por conseguinte, conforme os estudos de Núñez-Gómez (2014), em seu trabalho utilizando a AIDAM proveniente do RS, foi possível verificar por meio dos seus resultados de caracterização, que os íons de Fe, Al e Mn foram os metais que apresentaram as maiores concentrações na água fluvial. Portanto, estes foram os íons metálicos de interesse para fins deste estudo.

As concentrações dos íons metálicos Fe, Al e Mn, antes e após os ensaios de tratamento, foram determinadas mediante espectroscopia VIS por meio da análise fotocolorimétrica utilizando o espectrofotômetro da marca HACH® DR/2010. Os reagentes empregados na quantificação das espécies metálicas contemplaram os kits para espectroscopia no visível, também da marca HACH®. Os critérios de análise foram baseados na metodologia adaptada de “*Standard methods for the examination of water and wastewater*”, cujos padrões e faixa de detecção para cada método seguem conforme apresentados no Quadro 6. Esta metodologia, aprovada pela “*United States Environmental Protection Agency - USEPA*”, visa descrever procedimentos para a avaliação de águas para diferentes usos.

O pH das amostras, antes e após os ensaios de tratamento, também foi monitorado utilizando o pHmetro da marca AKSO modelo AK-59. Com o objetivo de preservar os aspectos qualitativos e quantitativos da amostra, a caracterização da mesma foi realizada no mesmo dia da coleta (i.e., para a AIDAM) e ao término de cada ensaio de tratamento.

Quadro 6 - Parâmetros monitorados e suas respectivas metodologias e faixas de detecção.

Elemento	Método de detecção	Determinação	Faixa de detecção
Ferro	Método 8008 <i>FerroVer method</i>	Fe total	0 - 3,00 mg.L ⁻¹
Alumínio	Método 8012 <i>Aluminion method</i>	Al ³⁺	0 - 0,80 mg.L ⁻¹
Manganês	Método 8034 <i>Periodate oxidation method</i>	Mn total	0 – 20,00 mg.L ⁻¹
Sulfato	Método 8051 <i>SulfaVer 4 Method</i>	SO ₄ ²⁻	0 – 70,00 mg.L ⁻¹
Cor verdadeira e aparente	Método 8025 <i>APHA Platinum-cobalt standard method</i>	Cor	0 - 500 unidades
Turbidez	Método 8237 <i>Attenuated radiation method</i>	Turbidez	0 - 4000 FAU ^a

^a FAU: Unidade de Atenuação de Formazina.

Fonte: Hach (2000).

A determinação da Demanda Química por Oxigênio (DQO) e da Demanda Bioquímica por Oxigênio (DBO), antes e após o tratamento. Estes parâmetros foram verificados, principalmente, em virtude da possível presença de lançamentos de efluentes urbanos no corpo receptor, muitos dos quais não apresentam um tratamento prévio. Assim, a caracterização da DQO e DBO foi realizada no Laboratórios de Águas e Efluentes Industriais do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT), sendo este associado ao Parque Científico e Tecnológico (I-Parque/UNESC). A DQO foi analisada por meio da metodologia padronizada por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA pelo método colorimétrico (Seção 5220D), através do emprego da técnica de digestão com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), como agente oxidante; basicamente, os resultados foram mensurados pela quantidade de cromo trivalente reduzido contido na amostra (Cr⁶⁺ → Cr³⁺ - mudança de estado) (APHA, 1999). A DBO, também seguiu a mesma referência metodológica supracitada, por meio do teste da DBO₅ (Seção 5210B); os ensaios consistiram na análise do oxigênio dissolvido (OD) das amostras antes e após do tempo de incubação de cinco dias, sendo posteriormente calculada através da diferença do OD inicial e final; para

evitar interferências nos resultados, as amostras foram incubadas ao abrigo da luz à temperatura constante de 20°C (APHA, 2001).

No entanto, é válido considerar que na análise da DQO, algumas substâncias como o sulfeto, Fe^{2+} , Mn^{2+} , nitrito, entre outras, são oxidadas quantitativamente sob as condições de teste pelo dicromato de potássio (APHA, 1999; AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

3.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE TRATAMENTO

3.3.1 Eficiência na redução da acidez e de poluentes metálicos presentes na AIDAM

Diferentes ensaios de tratamento com a água oriunda do RS foram realizados em regime de batelada com o intuito de averiguar o biossorvente (i.e., CCA_T ¹⁸ ou CO) mais adequado para sua remediação. Neste sentido, alguns fatores determinantes no processo de tratamento foram avaliados, entre estes, a quantidade relativa de biorresíduo, o tempo de contato entre sorvente/sorvato e a velocidade de agitação.

Por conseguinte, foi fixada uma “dose-padrão” para os todos os biossorbentes utilizados nos testes preliminares de tratamento. A padronização da quantidade relativa do substrato teve como finalidade avaliar a capacidade de sorção dos íons metálicos de Fe, Al e Mn, considerando as mesmas condições de tratamento. Embora as características dos biorresíduos¹⁹ sejam substancialmente distintas, em termos de composição química e estrutura, a dosagem foi determinada com base na revisão da literatura, em trabalhos envolvendo a adsorção de poluentes metálicos (MITTAL et al., 2016; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2009; TAVLIEVA et al., 2015). No entanto, foi necessário considerar que, diferentemente dos estudos supracitados que realizaram a análise de monocomponente, a água do RS apresenta uma composição variada de elementos químicos e, portanto, foi preciso considerar a interação e a presença dinâmica destes íons metálicos no dimensionamento da dose do biossorvente. A partir deste pressuposto, a “dose-padrão” foi estabelecida em 10 g.L⁻¹, para todos os substratos

¹⁸ Refere-se CCA_T a cinza da casca de arroz e a sua respectiva temperatura de calcinação.

¹⁹ Recomenda-se a leitura do capítulo II “Revisão bibliográfica”, itens 2.4.1 e 2.4.2.

analisados, utilizando em cada ensaio 200 mL da amostra líquida de AIDAM tratados com $2,00 \pm 0,01$ g do biorresíduo.

A velocidade de agitação também foi um parâmetro padronizado, fixado em 100 rpm, para todos os bio sorventes de análise. O tempo de contato entre sorvente/sorvato foi estipulado em 1.440 e 2.880 minutos (i.e., respectivamente, 24 e 48 horas). É importante considerar que estas condições de tratamento foram estabelecidas com base na literatura, considerando as características pertinentes da AIDAM (GIMENEZ, 2017; NÚÑEZ-GÓMEZ, 2014).

Os ensaios foram conduzidos de forma análoga à descrição referente ao item 3.2.3. No entanto, é importante ressaltar que para seleção do bio sorvente, os testes foram efetuados apenas com o tratamento direto da AIDAM (i.e., tratamento I), eximindo, deste modo, o tratamento complementar (i.e., tratamento II), que teve seu o dimensionamento específico com o biorresíduo que apresentou os melhores resultados na remoção dos poluentes (cf., item 3.3.3, infra). A determinação dos parâmetros físico-químicos, antes e após os ensaios de tratamento, foi realizada conforme a metodologia apresentada no item 3.2.4. A Tabela 2 apresenta, de forma esquemática, uma síntese das condições de tratamento utilizadas para a seleção do bio sorvente.

Tabela 2 - Resumo das condições de tratamento referentes à seleção do biorresíduo.

Bio sorvente	Dose do bio sorvente (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de contato (min.)
CCA _{300°C}			
CCA _{400°C}			1.440 e 2.880
CCA _{500°C}	10	100	
CCA _{600°C}			1.440
CO			1.440 e 2.880

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.3.2 Determinação do pH pela casca de ovo

Os testes de neutralização consistiram na exposição de 100 mL da AIDAM, com diferentes doses do biorresíduo (2, 5, 10, 15 e 20 g.L⁻¹). As amostras foram mantidas sem agitação, durante 1.440 e 2.880 minutos, sendo que para confiabilidade dos resultados, foi adicionada uma amostra de controle (i.e., AIDAM sem a presença do bio sorvente). Os resultados foram obtidos por meio da leitura do pH.

3.3.3 Dimensionamento dos sistemas de tratamentos I e II

Os ensaios para o dimensionamento dos sistemas de tratamento I e II foram aplicados com o biorresíduo que apresentou os resultados mais satisfatórios em termos de remoção e/ou redução da concentração dos íons de Fe, Al e Mn e também na promoção do incremento do pH. Foi estipulada uma dose-padrão de 20 g.L⁻¹ para ambos os tratamentos, o dobro com relação a estabelecida nos ensaios preliminares de seleção do bioissorvente, visando compreender a eficiência de remoção em função da quantidade relativa do substrato. Adicionalmente, o aumento da dose contribuiu para os estudos subsequentes, como na estimativa dos limites estabelecidos no planejamento fatorial.

Nesta fase de testes foram avaliados o efeito do tempo de contato entre sorvente/sorvato e a velocidade de agitação na remediação dos poluentes presentes na AIDAM (Tabela 3). Para análise da influência do tempo de contato, as amostras foram mantidas sob agitação constante de 100 rpm, sendo que no tratamento I, a duração total do ensaio foi de 1.440 minutos e no tratamento II estipulou-se os tempos de 1.440 e 2.880 minutos. Já para a análise do efeito da velocidade de agitação, os testes foram conduzidos sob rotação constante de 200 rpm durante 2.880 min em ambos os tratamentos.

Tabela 3 - Parâmetros estabelecidos nos tratamentos I e II.

Ensaio	Dose do bioissorvente (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de contato (min.)
<i>Efeito do tempo de contato</i>			
Tratamento I	20	100	2.880
Tratamento II			1.440 e 2880
<i>Efeito da velocidade de agitação</i>			
Tratamento I	20	200	2.880
Tratamento II			

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os ensaios foram realizados de forma análoga aos procedimentos descritos no item 3.2.3. O tratamento I foi efetuado com AIDAM e o tratamento II com a água resultante do tratamento I. Para análise dos parâmetros físico-químicos, antes e após os testes de remediação, a metodologia seguiu conforme exposto no item 3.2.4.

3.4 ESTUDOS MORFOLÓGICOS DO BIORRESÍDUO

Nos estudos morfológicos foram realizadas análises das características estruturais do biorresíduo escolhido nos ensaios preliminares de tratamento (cf. item 4.2, *infra*), no caso a CO. Os testes foram desenvolvidos no Campus Trindade da Universidade de Federal de Santa Catarina (UFSC – Florianópolis).

A Determinação da “Distribuição do Tamanho de Partículas” (DTP) foi determinada por meio de difração a laser utilizando o equipamento da marca Malvern, modelo Masterdizer 2000.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectrometria de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas a MEV e a EDS da CO, antes (*in natura*) e após a saturação (i.e., amostra da CO saturada com metais provenientes da AIDAM), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC), utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope*. As amostras foram recobertas com uma fina camada condutora de ouro.

A análise da “Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier” (*Fourier transform infrared*), foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA – UFSC), empregando o equipamento da marca *Agilent Technologies* modelo Cary 600 *series FTIR Spectrometer*. Cabe ressaltar que nesta análise também foram utilizadas as amostras da CO *in natura* e saturada. Os espectros foram registrados em pastilha de KBr na faixa de 4000-400 cm^{-1} de número de onda.

A determinação da área superficial da CO foi realizada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) também na central de análises do EQA, utilizando o equipamento da marca *Quantachrome Corporation* modelo Autosorb-1.

3.5 OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO

O Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) foi o método de planejamento fatorial experimental 2^2 escolhido para a otimização dos ensaios de tratamento da água do RS. No DCCR é atribuído um número fixo de níveis (superior e inferior) para cada fator de interesse.

O planejamento fatorial foi realizado com o biorresíduo selecionado nos ensaios preliminares de tratamento e que, conseqüentemente, obteve os melhores resultados para remoção da acidez

e dos íons metálicos presentes na AIDAM. Diante deste aspecto, doravante e com base nos resultados dos ensaios preliminares de tratamento, a CO foi selecionada para compor os estudos subsequentes de tratamento (cf. item 4.2, infra). Deste modo, a menção ao “biossorbente selecionado” faz referência à CO com a presença da membrana de involucro.

Os testes foram realizados utilizando o DCCR para duas variáveis independentes ou fatores (2^2), sendo estas relacionadas à dose do biossorbente e à velocidade de agitação. As variáveis dependentes ou respostas, consistiram nos percentuais de remoção dos íons de Fe, Al e Mn, obtidos de acordo com a **Equação (24)**, e o valor do pH após os testes de tratamento. O tempo de contato ótimo entre sorvato/sorbente foi determinado experimentalmente, em ensaios cinéticos empregando os valores ideais da quantidade de biomaterial e da velocidade de agitação encontrados neste planejamento fatorial. Desta forma, complementa-se que o tempo de contato para este estudo foi estipulado com base nos resultados dos ensaios preliminares de tratamento, sendo estabelecido, uma duração total de 720 min. (tratamento I) e 2.880 minutos (tratamento II).

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{(24): Percentual de remoção de íons metálicos.}$$

Onde, “ C_0 ” representa a concentração inicial do íon (mg.L^{-1}) e “ C_t ” a concentração do íon no tempo t (mg.L^{-1}).

Nos experimentos foram atribuídas codificações, entre as quais, os pontos fatoriais inferiores (-1) e superiores (+1), o ponto central (0) e os pontos axiais (-1,414 e +1,414). Os pontos axiais foram calculados com base na **Equação (25)**, onde “ α ” representa a distância dos pontos axiais e “ n ” o número de variáveis independentes ($n=2$).

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad \text{(25)}$$

A sequência dos ensaios foi determinada por meio do *software* Statística^{®13} StatSoft, que selecionou a ordem dos experimentos abrangendo várias das combinações possíveis, para que assim, fossem determinadas as melhores condições de tratamento da AIDAM. Desta forma, foram realizados, para ambos os tratamentos, dez ensaios seguindo a matriz de dados apresentada na Tabela 4. Os pontos centrais foram

repetidos duas vezes com o objetivo de estimar o erro atrelado ao experimento.

Tabela 4 - Matriz de dados do DCCR para os tratamentos I e II.

Fatores / Variáveis independentes		
Ensaio	Códigos dos níveis	
	Dose do biossorbente (X_1)	Velocidade de agitação (X_2)
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	-1,414	0
6	+1,414	0
7	0	-1,414
8	0	+1,414
9	0	0
10	0	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os valores correlatos dos níveis foram definidos com base nos estudos preliminares de tratamento utilizando a CO, conforme estabelecido na Tabela 5. É necessário elucidar que os ensaios referentes ao tratamento complementar da AIDAM (i.e., tratamento II) foram realizados com a água pré-tratada com as condições ótimas obtidas no planejamento fatorial para o tratamento I.

Tabela 5 - Níveis das variáveis independentes no DCCR.

Variável independente	Símbolo	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Tratamento I						
Dose casca de ovo (g.L^{-1})	X_1	0,757	2	5	8	9,242
Velocidade de agitação (rpm)	X_2	29	50	100	150	170
Tratamento II						
Dose casca de ovo (g.L^{-1})	X_1	12,93	15	20	25	27,07
Velocidade de agitação (rpm)	X_2	129	150	200	250	270

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Todos os ensaios foram efetuados em banho termostático, conforme descrito no item 3.2.3. No entanto, para o caso de agitações com velocidades mais precisas ou fora dos limites da capacidade do banho

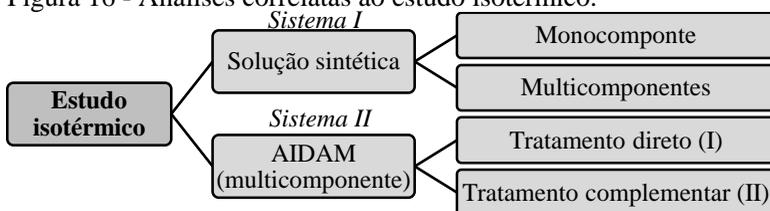
(i.e., pontos axiais), foi utilizada a incubadora com agitação. Para avaliação dos efeitos dos fatores sobre as respostas, foram analisadas a concentração inicial e final das espécies metálicas Fe, Al e Mn e o valor do pH das amostras, conforme os procedimentos apresentados no item 3.2.4 deste capítulo.

A determinação da “Análise de Variância (ANOVA)” foi obtida por meio do *software* Statistica®13 StatSoft, que auxiliou a avaliação dos parâmetros estatísticos e a predição dos modelos matemáticos. Desta forma, mediante a validação do modelo, foram elaboradas representações gráficas por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Os gráficos foram retratados em 2D (superfície de resposta) e 3D (curva de contorno), para melhor visualização e compreensão dos pontos críticos (i.e., condições experimentais ótimas de tratamento).

3.6 ESTUDOS ISOTÉRMICOS

Os estudos isotérmicos tiveram como finalidade analisar o mecanismo sortivo envolvido em ambos os processos de tratamento (I e II), que por sua vez, foram expressos em modelos matemáticos amplamente utilizados. Adicionalmente, com objetivo de avaliar a quantidade adsorvida e a competição existente entre os íons metálicos, este estudo foi composto por dois sistemas conforme ilustrado de forma sistemática na Figura 16.

Figura 16 - Análises correlatas ao estudo isotérmico.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Cabe considerar previamente que em ambos os sistemas (i.e., para os casos das análises realizadas com a solução sintética monoelementar e para a AIDAM), as dosagens do biorresíduo e o tempo de contato foram diferentes para cada íon de análise. Esta distinção foi necessária em virtude, principalmente, da predominância destes fatores na remoção dos íons, que por sua vez, ocorreram de forma distinta, conforme verificado em estudos anteriores (cf. itens 4.4 e 4.6, *infra*). É importante ressaltar

que a temperatura foi mantida constante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) durante todo o estudo, para ambos os sistemas avaliados.

O primeiro sistema contemplou o preparo das soluções sintéticas para análise de mono e multicomponentes. Deste modo, com o objetivo de estimar o mais próximo possível da realidade encontrada no ambiente aquático, foram elaboradas soluções sintéticas cujas concentrações foram determinadas mediante a média aritmética das concentrações de cada íon de interesse (i.e., Fe, Al e Mn), contidas nas coletas das amostras de água do RS (Tabela 6). A preparação da solução sintética consistiu na adição dos sais sulfatados destes metais ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em um balão volumétrico de 1000 mL, cujo volume foi completado com água destilada.

Tabela 6 - Reagentes utilizados na composição da solução sintética com as suas respectivas concentrações finais.

Fórmula do sal	Íon	MM ¹ do sal (g.mol ⁻¹)	MM ¹ do íon (g.mol ⁻¹)	[M] _f ² (mg.L ⁻¹)	
				Mono componente	Multi componente
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe	278,01	55,84	22,3	23,9
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Al	630,4	26,98	14,5	14,5
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mn	169,0	54,94	0,9	0,9

¹ MM – Refere-se a massa molar | ² Considera-se a concentração final do íon metálico na solução.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para a determinação do grau de afinidade entre o sorvente/sorvato, foram preparadas soluções sintéticas de cada íon de forma isolada (monoelementar). Deste modo, para o íon Fe foram realizados cinco ensaios com diferentes dosagens da CO (2, 4, 6, 8 e 10 g.L⁻¹) e tempo de contato de 45 minutos; o Al também foi constituído por cinco ensaios com doses variadas do biorresíduo (1, 2, 4, 6 e 8 g.L⁻¹) sendo que a duração máxima do experimento foi de 10 minutos e; para o Mn, foram elaborados oito ensaios com diferentes doses do biossorvente (5, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 g.L⁻¹) com o tempo de contato total de 360 minutos. Para análise dos efeitos sinérgicos entre os íons metálicos, foi preparada uma solução sintética combinada (multielementar), que consistiu na adição dos três sais sulfatados destes íons metálicos em uma única solução. Com base neste pressuposto, para análise de multicomponentes utilizando uma solução sintética, foram realizados oito ensaios com distintas doses da CO (1,3,5, 7, 10, 15, 20 e 25 g.L⁻¹) com tempo de contato total de 120 minutos.

O segundo sistema teve como finalidade avaliar a interação e/ou competição entre os íons metálicos por sítios ativos presentes no bioissorvente, utilizando, por sua vez, a água do RS. Assim, com objetivo de correlacionar e associar os possíveis efeitos inerentes à remoção dos íons metálicos, as dosagens atribuídas para cada íon foram análogas aos testes realizados com a solução sintética de monoelementar. Diante deste aspecto, para análise do Fe foram utilizadas diferentes dosagens do biorresíduo (2, 4, 6, 8 e 10 g.L⁻¹) com tempo de contato fixado em 1.440 minutos; os testes do íon Al foram estabelecidos também distintas doses da CO (1, 2, 4, 6 e 8 g.L⁻¹) cuja duração total do tratamento foi de 60 minutos e; para análise da remoção do Mn pelo bioissorvente, foi utilizada a água pré-tratada oriunda do tratamento I, em doses variadas do biorresíduo (5, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 g.L⁻¹) e um tempo de contato de 1.440 minutos. É importante destacar que a água pré-tratada utilizada neste ensaio foi obtida por meio do processo de tratamento considerando as melhores condições encontradas no planejamento fatorial (i.e., velocidade de agitação e dose) e nos estudos cinéticos (i.e., tempo de contato).

Os valores correlatos à dose, velocidade de agitação e tempo de contato de cada sistema estão representados de sistemática na Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo dos parâmetros do estudo isotérmico.

Sistema	Íon	Dose do bioissorvente (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	
<i>Monocomponente</i>					
Solução sintética	Fe	2 4 6 8 10	100	45	
	Al	1 2 4 6 8		10	
	Mn	5 7 10 15 20 25 30	250	360	
	<i>Multicomponente</i>				
	Fe	1 3 5 10 15 20 25	250	120	
	Al				
Mn					
<i>Tratamento I e II</i>					
AIDAM	Fe	2 4 6 8 10	100	1.440	
	Al	1 2 4 6 8		60	
	Mn	5 7 10 15 20 25 30	250	1.440	

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Todos os ensaios foram realizados conforme a metodologia padronizada apresentada no item 3.2.3. E para a determinação dos parâmetros físico-químicos inerentes a este estudo, seguiram-se as especificações contidas no item 3.2.4.

3.6.1 Modelos Matemáticos – Análise isotérmica

Uma forma extremamente usual de descrever o acúmulo de íons metálicos é expressar a quantidade de íons adsorvidos por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) presente na fase aquosa. Esta representação é comumente denominada de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984). Assim, é possível afirmar que as isotermas de adsorção são equações que expressam, sobretudo, a condição de equilíbrio dinâmico resultante do contato entre a fase contendo o adsorvato e a interface do adsorvente, durante um determinado tempo, à temperatura constante (RUTHVEN, 1984).

Ao longo dos anos diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o objetivo de representar adequadamente o mecanismo sortivo envolvido nos diferentes processos, nas mais variadas concentrações e tipos de adsorventes utilizados. Os modelos amplamente empregados e que, por sua vez, foram utilizados neste estudo, são os modelos Linear, *Langmuir* e *Freundlich* (FOO; HAMEED, 2010).

Os parâmetros isotérmicos foram obtidos por meio das equações linearizadas dos modelos conforme apresentados no Quadro 7. A predição ao modelo foi conferida por meio do coeficiente de determinação (R^2).

Quadro 7 - Modelos matemáticos utilizados no estudo isotérmico.

Modelo	Equação linearizada ^a	Representação gráfica ^b
Linear	$q_e = k_d \cdot C_e$	q_e vs C_e
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$

^{a,b} Onde: C_e - concentração do soluto no equilíbrio (mg.g^{-1}) | q_{\max} - capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}) | K_L - constante de adsorção no equilíbrio (L.g^{-1}) | K_d - constante de distribuição do sorvente (L.g^{-1}) | q_e - quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}) | K_F e “n” - constantes experimentais de Freundlich.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.7 ESTUDOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção dos íons metálicos presentes na AIDAM foi realizada, conforme já mencionado, com a CO. De acordo com os resultados obtidos nos ensaios anteriores (i.e., nos estudos preliminares e no planejamento fatorial - cf. itens 4.2 e 4.4, infra), foi possível constatar previamente que a remoção dos íons de Fe e Al não ocorrem de forma concomitante. Assim, diante desta disparidade intrínseca ao processo de remoção dos íons de Fe e Al, foi determinada uma dose menor com relação à dose ideal encontrada no planejamento fatorial DCCR para o tratamento I. Deste modo, foi possível estimar de forma fidedigna os efeitos sinérgicos entre as variáveis do processo (i.e., velocidade de agitação, concentração inicial/final do analito no tempo e a dose do biorresíduo).

No tratamento direto da AIDAM (tratamento I) foi utilizada a dose de 4 g.L⁻¹ e velocidade de agitação de 100 rpm. Já no seu tratamento complementar (tratamento II), a dose aplicada foi de 25 g.L⁻¹ e 250 rpm de agitação, este último com base nos valores encontrados no planejamento fatorial. Adicionalmente, foram definidos intervalos temporais para o monitoramento da cinética, totalizando 12 ensaios com duração total de 2.880 minutos no tratamento I e 9 ensaios com duração total de 3.600 minutos no tratamento II (Tabela 8).

Tabela 8 - Parâmetros estabelecidos no estudo cinético para os tratamentos I e II.

Ensaio	Dose do biossorbente (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempos de contato (min)
Tratamento I	4	100	15 30 60 120 240 480 720 960 1.200 1.440 2.160 2.880
Tratamento II	25	250	240 480 720 1.080 1.440 1.800 2.280 2.880 3.600

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Complementa-se que os ensaios de remediação dos poluentes metálicos seguiram a metodologia descrita no item 3.2.3. E a determinação dos parâmetros físico-químicos foram realizados conforme exposto no item 3.2.4.

3.7.1 Modelos Matemáticos - Análise cinética

Diversos modelos cinéticos são empregados para analisar o mecanismo controlador da sorção, no entanto, os mais utilizados e que conseguem estimar melhor os dados experimentais, são os modelos de *pseudo-primeira ordem de Lagergren*, *pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay*, *difusão intrapartícula de Weber e Morris* e *equação de Elovich* (VIDAL et al., 2014). Diante do exposto, os modelos matemáticos supracitados foram selecionados para identificar o mecanismo de sorção dos íons de Fe, Al e Mn pelo biossorvente da CO.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio das equações linearizadas dos modelos, conforme constam no Quadro 8, cuja validade foi determinada mediante o coeficiente de determinação (R^2) (HO; MCKAY, 1999).

Quadro 8 - Modelos matemáticos de cinética utilizados nos processos de tratamento I e II.

Modelo	Equação linearizada ^a	Representação gráfica ^b
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	Log $(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	t/ q_t vs t
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{in} t^{1/2} + C$	q_t vs $t^{1/2}$
Equação de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	q_t vs $\ln t$

^{a, b}Onde: q_t – quantidade de sorvato retido por grama do sorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | q_e – quantidade de sorvato retido por grama do sorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | k_1 – constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) | k_2 – constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) | t – tempo de reação (min) | k_{in} – taxa de difusão intrapartícula | C_{in} – constante relacionada a espessura da camada de difusão | α – taxa inicial de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) | β – constante de Elovich ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

3.8 ESTUDOS TOXICOLÓGICOS

Nas análises toxicológicas é importante a elaboração de um planejamento prévio que selecione os elementos vitais para a avaliação da toxicidade de uma determinada substância. Dentre estes critérios, ressalta-se a escolha do organismo-teste adequado aos experimentos, a

dosagem e o tempo de exposição, o número de organismos-teste e a resposta biológica esperada. Desta forma, a importância dos testes de toxicidade está relacionada, como já exposto, com a avaliação da capacidade do efluente produzir efeitos tóxicos sobre os organismos-teste. Diante desta perspectiva, foi imprescindível a realização deste estudo, principalmente, para fornecer uma estimativa dos potenciais danos ambientais causados pelas amostras.

Neste contexto, com o intuito de avaliar a toxicidade do efluente, antes e após os ensaios de tratamento com a CO, foram realizados diferentes bioensaios²⁰. A alíquota referente ao efluente não tratado (i.e., água oriunda do RS), foi coletada em frasco de polipropileno, não estéril, com capacidade volumétrica de 10 L. De maneira complementar, os testes toxicológicos realizados com a água do RS foram efetuados no mesmo dia da coleta, com o objetivo de tornar mais fidedigno os resultados. A alíquota do efluente pós-tratamento foi obtida por meio dos ensaios utilizando as melhores condições encontradas (i.e., velocidade de agitação, dose do biorresíduo e tempo de contato entre sorvente/sorvato) nos estudos anteriores (i.e., planejamento experimental e estudo cinético). Diante desta perspectiva, a amostra após a etapa de tratamento foi referente ao efluente final obtido no “tratamento II”.

Cabe ressaltar que, diferentemente dos ensaios para determinação dos parâmetros físico-químicos, as amostras antes e após os ensaios de tratamento não foram filtradas com membranas de acetato de celulose de porosidade de 0,45 µm. No entanto, especialmente no efluente tratado, com o intuito de promover a separação das interfaces sólido-líquido (i.e., biorresíduo/efluente) foi utilizado um filtro constituído de fibras celulósicas²¹. Assim, com o intuito de avaliar a toxicidade potencial do efluente, e tornar mais fidedigno os resultados, esta modificação metodológica atribuída ao sistema de filtragem foi necessária, pois a baixa porosidade das membranas de acetato de celulose poderia acarretar na eliminação de alguns agentes potencialmente nocivos presentes no efluente.

Os bioensaios para avaliação da toxicidade de água, antes e após tratamento, foram realizados utilizando para análise do efeito agudo os microcrustáceos de *Artemia sp.* em teste de sobrevivência; e para o efeito subagudo foram elaborados testes de fitotoxicidade com os organismos de *Allium cepa L.* e *Lactuca sativa*, verificando sua capacidade de

²⁰ Refere-se os “bioensaios ou ensaios biológicos” os testes utilizados para avaliar os efeitos tóxicos de uma substância utilizando organismos vivos.

²¹ Refere-se ao filtro de papel comum obtido comercialmente.

desenvolvimento. Os resultados dos ensaios de toxicidade foram avaliados por métodos estatísticos pela Análise de Variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey, utilizando o *software* Origin®8.

3.8.1 Teste de toxicidade aguda em *Artemia sp.*

O teste de toxicidade aguda em *Artemia sp.* seguiu conforme descrito por Meyer et al. (1982), com algumas adaptações. Os ovos (cistos) de *Artemia sp.* foram re-hidratados com uma solução salina²² de concentração de 20 g.L⁻¹ e incubados durante 48 horas, sem iluminação, com temperatura (35±2°C) e aeração constantes. Após o tempo de incubação e eclosão dos cistos, foram selecionados e dispostos dez organismos-teste (náupulos de *Artemia sp.*) em placas de multiwel® com 2 mL do efluente. Os bioensaios foram realizados considerando as concentrações percentuais de 0% (controle negativo – solução salina), 6,25%, 12,5%, 18,5%, 25%, 50%, 75% e 100%, sendo estas análogas para os testes utilizando o efluente pré e pós-tratamento (Tabela 9). De forma complementar, com objetivo de averiguar a concentração inicial da toxicidade do efluente tratado com o biorresíduo, foram realizadas concentrações adicionais (81,25%, 87,5% e 93,75%) às supracitadas.

Tabela 9 - Proporções referentes à composição da amostra - Efeito agudo em *Artemia sp.*

Concentração (%)	Volume total (mL)	Composição da amostra	
		Efluente (mL)	Solução salina (mL)
0		0	2
6,25		0,12	1,88
12,5		0,25	1,75
18,5		0,37	1,63
25		0,5	1,5
50	2	1	1
75		1,5	0,5
81,25		1,63	0,37
87,5		1,75	0,25
93,75		1,88	0,12
100		2	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

²² De forma complementar, salienta-se que a solução salina foi preparada com a adição de sal marinho especial para aquários e água mineral.

As amostras foram incubadas por 24 horas ao abrigo da luz e à temperatura constante ($35\pm 2^\circ\text{C}$). Para a confiabilidade dos resultados, os testes foram efetuados em triplicata. O método de obtenção dos resultados após o período de exposição foi feito por meio da análise da letalidade dos organismos-teste, para cada concentração monitorada. Esta verificação consistiu na evidência da imobilidade destes organismos quando expostos à fonte luminosa por mais de vinte segundos. Desta maneira, foi determinada a concentração letal média ($CL_{50;24h}$) por meio do *software* Origin 8.0[®], considerando o modelo matemático de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal conforme a **Equação (26)**.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A_2 \quad \text{(26): Equação de Boltzmann sigmoidal}$$

Para o presente estudo, o “y” representa o percentual de letalidade da *Artemia sp.*; “x” a concentração percentual da amostra; “ x_0 ” o ponto de inflexão da curva; dx fator de espalhamento e; “ A_1 ” e “ A_2 ” as assíntotas inferior e superior da curva, respectivamente.

3.8.2 Testes de fitotoxicidade subaguda em *Lactuca sativa*

O teste de fitotoxicidade para análise do efeito subagudo utilizando a *Lactuca sativa* teve como finalidade avaliar a influência tóxica do efluente, na capacidade de germinação e crescimento do organismo-teste. Esta metodologia foi equivalente para os ambos os efluentes de análise.

Neste contexto, foram dispostas sobre uma placa de Petri um filtro de papel e dez sementes da espécie *L. sativa*. Para cada uma das placas contendo os organismos-teste, foram adicionados 2 mL do efluente em distintas concentrações (25%, 50%, 75% e 100%) (Tabela 10). Os testes foram monitorados pelo controle negativo (0% - água mineral).

Tabela 10 - Proporções referentes à composição da amostra - *Lactuca Sativa*.

Concentração (%)	Volume total (mL)	Composição da amostra	
		Efluente (mL)	Água mineral (mL)
0		0	2
25		0,5	1,5
50	2	1	1
75		1,5	0,5
100		2	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

As amostras foram incubadas ao abrigo da luz durante 120 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata

Os resultados foram determinados por meio da obtenção do comprimento do hipocótilo e da radícula das plântulas germinadas da espécie *L. sativa*.

Os percentuais de Germinação Relativa de Sementes (GRS), do Crescimento Relativo da Radícula (CRR) e do Índice de Germinação (IG) (Equações 27, 28 e 29, respectivamente), foram calculadas com base nas equações apresentadas por Walter et al. (2006) e Hoekstra et al. (2002).

$$\text{GRS}(\%) = \frac{\text{Número de sementes germinadas na amostra}}{\text{Número de sementes germinadas no controle negativo}} \times 100 \quad (27): \text{Germinação relativa de sementes}$$

$$\text{CRR}(\%) = \frac{\text{Comprimento médio da raiz na amostra}}{\text{Comprimento médio da raiz no controle negativo}} \times 100 \quad (28): \text{Crescimento relativo da raiz}$$

$$\text{IG}(\%) = \frac{\text{GRS} \times \text{CRR}}{100} \quad (29): \text{Índice de germinação}$$

3.8.3 Testes de fitotoxicidade subaguda de *Allium cepa* L.

Os testes realizados para análise do efeito subagudo de inibição de crescimento radicular com *Allium cepa* L. foram baseados na metodologia descrita por Fiskesjo (1985), com algumas modificações. Os bulbos de cebola foram adquiridos comercialmente e mantidos em local refrigerado, livre de umidade e ao abrigo da luz. Cabe destacar que este método foi aplicado para os efluentes obtidos antes (i.e., água do RS) e após os ensaios de tratamento (i.e., efluente final correlato ao tratamento II).

A etapa preliminar ao teste compreendeu a remoção meticulosa das raízes velhas, evidenciadas por apresentarem o aspecto seco, com o cuidado de preservar a área radicular.

Os testes de fitotoxicidade em raízes de *A. cepa* consistiram na exposição da base (área radicular) dos bulbos da cebola em tubos de falcon preenchidos com 50 mL do efluente de análise em distintas concentrações (25%, 50%, 75% e 100%). Este estudo também foi acompanhado pela adição dos controles negativo (0% - água mineral) (Tabela 11).

Tabela 11 - Proporções referentes à composição da amostra - *Allium Cepa L.*

Concentração (%)	Volume total (mL)	Composição da amostra	
		Efluente (mL)	Água mineral (mL)
0		0	50
25		12,5	37,5
50	50	25	25
75		37,5	12,5
100		50	0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para análise do desenvolvimento das raízes, foram utilizados seis indivíduos (n=6) para cada concentração. As amostras foram incubadas durante sete dias e mantidas ao abrigo da luz. Este bioensaio foi monitorado a cada 24 horas, com o objetivo de repor o efluente absorvido pelo organismo-teste.

Ao término do tempo de exposição, a obtenção dos resultados foi determinada mediante o comprimento médio da maior raiz (em milímetros), o peso médio (em gramas) e a quantidade das raízes brotadas de cada cebola. A quantificação do peso médio por raiz de cada organismo-teste foi obtida por meio da **Equação (30)**.

$$\text{Peso médio} = \frac{\text{Peso (g)}}{\text{Quantidade de raízes brotadas}} \quad \text{(30): Peso médio da espécie } Allium Cepa L.$$

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO SANGÃO

Para caracterização da água do RS foram realizadas diferentes coletas durante o período de realização dos estudos. Esta metodologia de amostragem foi necessária devido à perda das características quali/quantitativas da amostra de água impactada por DAM, principalmente, no que concerne à oxidação e a consequente precipitação do íon ferro; inviabilizando, desta forma, o uso da mesma amostra para todos os estudos.

De acordo com os dados analíticos referentes às coletas da água do RS, todas as amostragens demonstraram que o afluente possui um alto grau de contaminação por DAM, evidenciado pelo seu baixo valor de pH e pelas altas concentrações das espécies catiônicas de Fe, Al e Mn.

Portanto, com base no exposto na Tabela 12, foi possível constatar que os valores do pH e dos íons Fe ($\cong 5$ vezes)²³, Al (71 vezes) e Mn ($\cong 2$ vezes) estão acima dos padrões estabelecidos pela legislação vigente, conforme a Resolução do CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011.

Os dados analíticos das amostras permitiram considerar os possíveis impactos ambientais e prejuízos econômicos associados às altas concentrações das espécies catiônicas monitoradas e seu o baixo valor do pH. Ao atingir terras agricultáveis, a água proveniente do RS (i.e., sem tratamento prévio) pode ser responsável por reduzir sua produtividade, em virtude, principalmente, da presença do Al, que é considerado um elemento limitante no crescimento do plantio de diversas culturas (CAMARGO; OLIVEIRA, 1981). De forma complementar, a elevada concentração do Al presente na água do RS também oferece riscos à saúde, pois estudos demonstraram que a alta concentração deste íon no organismo pode estar associado ao surgimento de diversas doenças, especialmente, de cunho neurológico (e.g., doença de *Alzheimer*) (TARPANI; LAPOLLI; LOBO-RECIO, 2015). A bioacumulação e/ou biomagnificação na cadeia trófica destes elementos químicos por espécies capazes de acumular metais é outro aspecto alarmante, que condiciona, consequentemente, à redução da atividade pesqueira e ao aumento do risco de danos à saúde decorrente da ingestão destes “organismos contaminados”. De forma mais ampla, a acidificação das águas dos corpos hídricos (superficiais e subterrâneos), a redução da biodiversidade

²³ Refere-se aos valores correlatos à Resolução do CONAMA 357/2005 para corpos d'água de classe III.

presente nos ecossistemas aquáticos e terrestres e o transporte da carga poluidora para os seus afluentes, são exemplos de os impactos ambientais decorrentes das características atuais da água do RS.

Tabela 12 - Caracterização das amostras de água do Rio Sangão e a chuva acumulada no período de cinco dias anteriores à coleta.

Coleta	Parâmetros físico-químicos				Chuva acumulada (mm) ^a	
	pH	Fe	Al	Mn	Estação Araranguá	Estação Urussanga
		mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		
Dez. /2017	2,9	21,8	14,5	2,0	1,4	0,0
Abr./2018	3,0	19,8	14,0	1,4	0,4	0,8
Jun./2018	3,4	23,5	11,0	1,1	0,0	0,2
Jun./2018	3,3	15,3	10,5	1,0	46,8	16,2
Jul./2018	3,3	23,4	11,5	1,0	10,2	6,4
Ago./2018	3,2	28,3	15,0	1,1	0,8	0,2
Ago./2018	3,1	20,1	19,5	1,2	7,4	5,2
Ago./2018	3,1	21,4	14,0	1,1	0,4	0,6
Out./2018	3,3	26,9	16,0	1,3	49,4	21,2
Nov./2018	3,4	25,0	16,5	1,3	0,0	3,8
Média	3,2	22,6	14,2	1,2	11,7	5,4
Desvio padrão (±)	0,1	3,6	2,6	0,3	18,5	7,0
Limites estabelecidos pela legislação vigente						
CONAMA 357/2005 ^b	6-9	5,0	0,2	0,5		
CONAMA 430/2011 ^c	5-9	15,0	N.C ^d	1,0		

^a Dados referentes à precipitação obtidos do sistema do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET (2018) | Estação Araranguá A-867 e Estação Urussanga A-814 ; ^b Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e o diretrizes para o enquadramento de corpos d'água (Classe III); ^c Dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes; ^d NC= Não consta.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Adicionalmente, e com o objetivo de correlacionar os períodos de estiagem/seca (i.e., período com baixo índice pluviométrico) e cheias (i.e., período com alto índice pluviométrico) com as concentrações encontradas nas amostras de água do RS, foi anexado à Tabela 12 informações sobre a precipitação acumulada referente aos cinco dias anteriores à coleta. Por conseguinte, Mello e Abrahão (1988) afirmaram que vários fatores influenciam a formação da drenagem ácida, sendo um destes o regime de chuvas, que segundo os autores, quanto maiores os

intervalos entre as chuvas de maior intensidade, mais favorecida será a cinética das reações produtoras de ácido.

No entanto, conforme os resultados da caracterização da água do RS, percebeu-se que as coletas não apresentaram variações significativas e/ou discrepantes no valor do pH e nem nas concentrações dos íons monitorados. Assim, neste estudo, não foi possível correlacionar os efeitos das variações temporais/ sazonais com concentrações obtidas nas amostras de água. Embora não seja possível afirmar, pois seria necessária uma escala de tempo maior de coletas para obter-se dados representativos, o período de chuvas (cheias) possivelmente contribuiu para o aumento da carga poluidora no afluente, principalmente, devido ao transporte de poluentes proveniente do contato e posterior escoamento da água da chuva com o rejeito piritoso – ainda – remanescente em alguns pontos ao longo do leito do rio.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Apresentam-se, neste item, os resultados dos testes preliminares de tratamento da AIDAM. Diante deste aspecto, este estudo expõe elementos para o dimensionamento dos parâmetros iniciais que propiciem as melhores condições de tratamento, com enfoque na avaliação do potencial dos biorresíduos testados na remoção da acidez e dos íons de Fe, Al e Mn presentes na AIDAM.

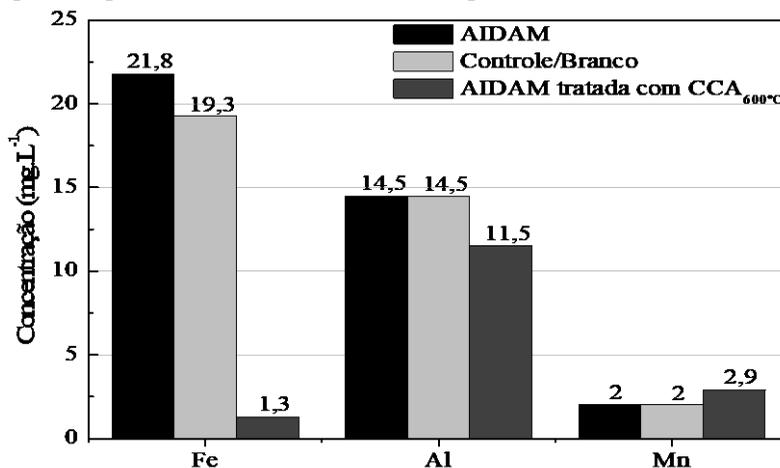
4.2.1 Análise do potencial dos biorresíduos no tratamento da AIDAM

Este estudo, teve como finalidade avaliar o potencial dos biorresíduos no tratamento da água impactada por DAM. E assim, selecionar o mais adequado para compor as etapas subsequentes desta pesquisa. A análise foi realizada com a cinza da casca de arroz (CCA) e com a casca de ovo (CO). As CCAs foram divididas em dois grupos, a CCA obtida pela indústria de beneficiamento (CCA_{600°C}) e a preparada em laboratório (CCA_{300°C}, CCA_{400°C} e CCA_{500°C}). Esta distinção ocorre, conforme já mencionado, em virtude das propriedades físico-químicas do material sofrerem a influência das condições impostas durante a etapa de queima (VÁSQUEZ, 2013). E a CO consistiu no biorresíduo com a presença da membrana de involucro.

✓ Cinza da casca de arroz oriunda do beneficiamento - CCA_{600°C}

O primeiro ensaio consistiu na análise da eficiência do tratamento da água do RS com a CCA_{600°C}, no qual a amostra de água fluvial foi colocada em contato com o material residual (10 g.L⁻¹), cuja mistura reacional foi submetida a velocidade de agitação de 100 rpm e tempo de contato de 1.440 min. (24 horas). Os resultados demonstraram que o pH da amostra, antes e após ensaios de tratamento, apresentou um leve aumento, de 2,9 (i.e., pré-tratamento) para 3,6 (i.e., pós-tratamento). Embora tenha apresentado um incremento neste parâmetro de análise, este se manteve fora dos limites preconizados na legislação²⁴. Nas condições testadas, a CCA_{600°C} não apresenta efetividade quanto a neutralização da acidez do efluente. No entanto, conforme os resultados apresentados na Figura 17, a remoção dos íons de Fe, Al e Mn indicaram que estas espécies interagem de maneira distinta com a CCA_{600°C}.

Figura 17 - Resultados comparativos das concentrações de Fe, Al e Mn obtidos antes e após o tratamento da AIDAM com a CCA_{600°C}; condições do tratamento: dose, 10 g.L⁻¹; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 min. e; temperatura, 25±2°C.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

²⁴ Refere-se neste item as legislações correlatas às Resoluções do CONAMA n^{os} 357/2005 e 430/2011.

O Fe foi o íon metálico que apresentou o maior percentual de remoção (% de remoção ~94%) pela CCA_{600°C}. Com base nesta afirmação, evidenciada pela baixa concentração do Fe obtida após o ensaio de tratamento ([Fe]=1,3 mg.L⁻¹), verificou-se que neste parâmetro foi possível atingir os padrões fixados tanto pela Resolução do CONAMA 430/2011, que estabelece limites para lançamento de efluentes ([Fe]=15 mg.L⁻¹), como na Resolução do CONAMA 357/2005, que define a classificação e o enquadramento dos recursos hídricos na classe III ([Fe]=5 mg.L⁻¹). Na interpretação dos dados, observou-se que possivelmente a remoção do Fe pelo biorresíduo pode estar associada a um mecanismo de adsorção, pois o valor final do pH atingido pelo tratamento com a CCA_{600°C} (pH=3,6) não seria capaz de promover a formação e a precipitação dos íons de Fe na forma de óxidos e/ou hidróxidos insolúveis, em virtude do Fe³⁺ precipitar a valores de pH>3,5 e o Fe²⁺ a pH>8,5. Embora seja uma observação relevante e respaldada pela literatura (USEPA, 1983), cabe ressaltar que, devido à falta de análises mais contundentes e específicas (e.g., cinética e isoterma de adsorção), neste ponto da pesquisa ainda não é válido afirmar que o mecanismo de adsorção atua de forma única e/ou primária no processo de tratamento da AIDAM utilizando a CCA_{600°C}.

Nas condições experimentais estudadas, a remoção do íon Al apresentou um resultado pouco significativo no ensaio de tratamento com a CCA_{600°C} (% de remoção de Al ~20%). Assim, para este parâmetro, não foi possível atingir os padrões legais estabelecidos nas normas vigentes (i.e., Resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011). No entanto, analogamente à observação referente ao íon Fe, e mesmo com a baixa eficiência de remoção do íon Al pelo biorresíduo, supõe-se que o mecanismo de adsorção também pode estar associado a este tratamento. Esta provável correlação foi possível devido à faixa de pH em que ocorre a precipitação do Al (pH ~ 5,0 - 9,0) que, por sua vez, não foi atingida neste processo de tratamento.

Em contraste com os resultados expostos para Fe e Al, observou-se que o Mn apresentou um acréscimo (~45%) com relação a concentração inicial da amostra ultrapassando ainda mais os limites estabelecidos pelas normas em vigência²⁵.

Sabe-se que é comum encontrar Mn, em diferentes teores, na composição da CCA (WANG et al., 2017b). Assim, o incremento da

²⁵ Refere-se neste item as legislações correlatas às Resoluções do CONAMA nos 357/2005 e 430/2011.

concentração do íon Mn poderia ser justificado pela liberação do íon pela CCA, facilitado pelo pH ácido da amostra. Para compreender melhor os resultados obtidos, é necessário considerar, que o $Mn_{(aq)}^{2+}$ (solúvel) começa a formar óxidos hidratados insolúveis em uma faixa de pH mais elevada ($pH > 9$). Deste modo, o cátion divalente Mn^{2+} é mais estável em meio ácido (HUGHES; WILLIAMS, 1988).

✓ Cinzas da casca de arroz (CCA_{300°C}, CCA_{400°C} e CCA_{500°C}) e casca de ovo

A segunda etapa dos testes preliminares comparativos teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção dos íons metálicos (Fe, Al e Mn) e da acidez do efluente (i.e., AIDAM) utilizando a casca de ovo e a CCA obtida em laboratório por meio de diferentes temperaturas de calcinação.

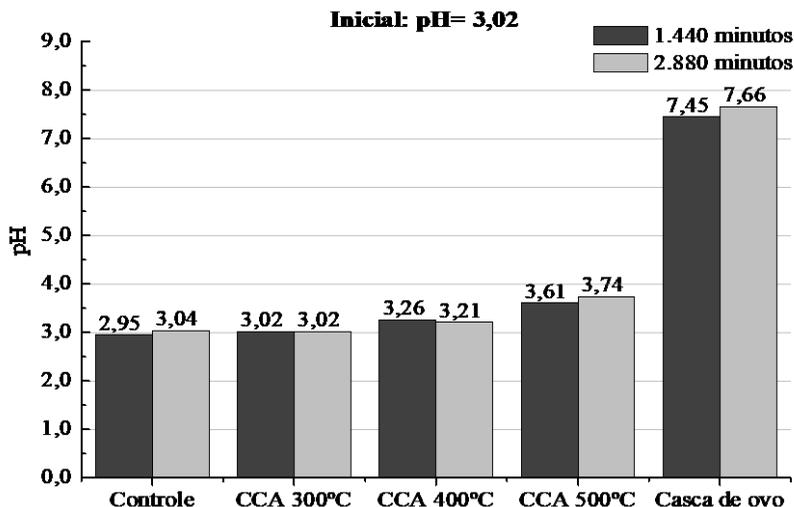
Os ensaios foram conduzidos mediante o contato da água do RS com os biomateriais (CCA_T²⁶ e a CO) à dosagem de 10 g.L⁻¹, velocidade de agitação de 100 rpm e tempo contato/tratamento de 1.440 e 2.880 minutos (i.e., 24 e 48 horas, respectivamente). Estes ensaios foram efetuados sob as mesmas condições dos experimentos anteriores realizados com CCA_{600°C}. De forma complementar aos testes anteriores, foi avaliada a influência do tempo de contato no processo de tratamento com os biorresíduos. Assim, foi possível constatar que a remoção da acidez e das espécies catiônicas monitoradas (Fe, Al e Mn) apresentaram comportamentos distintos em função, principalmente, da composição característica intrínseca de cada biomaterial (i.e., CO e CCAs).

Em relação ao pH, observou-se que as amostras tratadas com todas as CCAs submetidas às diferentes temperaturas de calcinação, não alteraram a acidez do efluente (Figura 18). No entanto, mesmo sem atingir os padrões estabelecidos pelas normas vigentes (i.e., Resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011), foi possível constatar que, nas condições testadas, quanto maior a temperatura de calcinação da casca de arroz e o tempo de contato, mais elevados foram os valores do pH. Como já esperado, o pH das amostras tratadas com a CO apresentou um aumento significativo, sendo que, após 2.880 min. de tratamento, observou-se um valor ligeiramente superior ($pH_{2.880min}=7,66$) ao encontrado em 1.440 min. ($pH_{1.440min}=7,45$). O incremento do pH pela CO foi facilitado pela

²⁶ Refere-se CCA_T a cinza da casca de arroz e a sua respectiva temperatura de calcinação (300°C, 400°C e 500°C).

influência do CaCO_3 (biogênico) presente majoritariamente na composição da CO.

Figura 18 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente ao valor do pH; nas condições do tratamento: dose, 10 g.L⁻¹; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Quanto a remoção do íon Fe os resultados foram positivamente expressivos no tratamento da AIDAM (Figura 19), tanto pelas CCA_T como pela CO. Os percentuais de remoção do íon pelas CCAs, após 1.440 min. de tratamento, foram >31% em CCA_{300°C}, >74% com a CCA_{400°C} e >89% em CCA_{500°C}. No entanto, após 2.880 min. de tratamento, observou-se um aumento nos percentuais de remoção pelas CCAs, nos quais foram superiores à >40% com a CCA_{300°C}, >78% em CCA_{400°C} e >98% com a CCA_{500°C}. Deste modo, verificou-se que quanto maior a temperatura de calcinação da casca de arroz e o tempo de contato entre CCA/AIDAM, maior foi a eficiência de remoção do íon Fe. Cabe destacar que estes resultados contrastaram com as informações da literatura²⁷, no que diz respeito à diminuição da reatividade do material causado pelo aumento da temperatura de calcinação, em virtude da conversão gradual

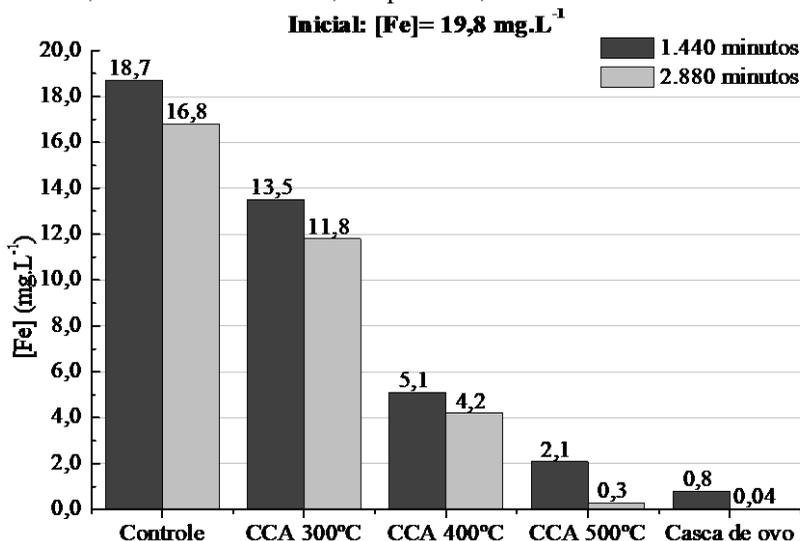
²⁷ Recomenda-se a leitura do capítulo II Revisão bibliográfica, item 2.4.1.

dos arranjos naturalmente amorfos, presentes nas CCAs, em arranjos cristalinos. No entanto, sabe-se que os principais parâmetros que influenciam na área superficial da CCA são a temperatura e a duração da combustão. Além disto, a área superficial específica da CCA é altamente controlada pelo volume dos poros (NAIR; JAGADISH; FRAAIJ, 2006). Partindo destes pressupostos, o estudo realizado por James e Rao (1986) sobre a termo-decomposição da matéria orgânica da CCA, reforça que a cinza obtida pela degradação da matéria orgânica da casca de arroz apresenta um alto ponto de fusão e elevada porosidade. Assim, acredita-se que a temperatura e o tempo de calcinação empregados neste estudo não possibilitaria a conversão dos arranjos amorfos à cristalinos presentes nas CCA_T, sendo que o mecanismo físico foi o predominante. Em contrapartida, supõe-se que o aumento da temperatura pode estar associado com a redução/degradação da matéria orgânica da casca e, conseqüentemente, com a formação de uma estrutura altamente porosa com a presença de sítios ativos disponíveis para adsorção.

Nos ensaios realizados com a CO, observou-se que o tempo de contato entre CO/AIDAM foi determinante para o processo de remoção do íon Fe. Este aspecto foi evidenciado pelos resultados dos percentuais de eficiência, que foram de Fe_(1.440min)>96% e Fe_(2.880min)>99%. Previamente, acredita-se que atuam, de forma concomitante, dois mecanismos de remoção do íon Fe, a adsorção e a neutralização da acidez com a conseqüente precipitação dos cátions na forma de hidróxidos insolúveis, devido a dissolução do CaCO₃(biogênico) presente na CO.

Portanto, com base nos resultados obtidos na remoção do Fe pelos biorresíduos, foi possível considerar que as concentrações finais do íon obtidas pelo tratamento com CCA_{300°C}, em ambos os tempos de tratamento, e a CCA_{400°C(1.440min)} não alcançaram os padrões legais de lançamento de efluentes previstos na Resolução do CONAMA 430/2011. Já os resultados alcançados pelo tratamento da AIDAM com a CCA_{400°C(2.880min)}, CCA_{500°C} e a CO, em ambos os tempos de contato, atingiram os limites da Resolução do CONAMA 430/2011. Adicionalmente, foi possível enquadrar para este parâmetro, o uso do efluente para fins secundários não potáveis, conforme a Resolução do CONAMA 357/2005, no que concerne a classificação para corpos d'água de classe III.

Figura 19 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do íon Ferro [Fe]; nas condições do tratamento: dose, 10 g.L⁻¹; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.



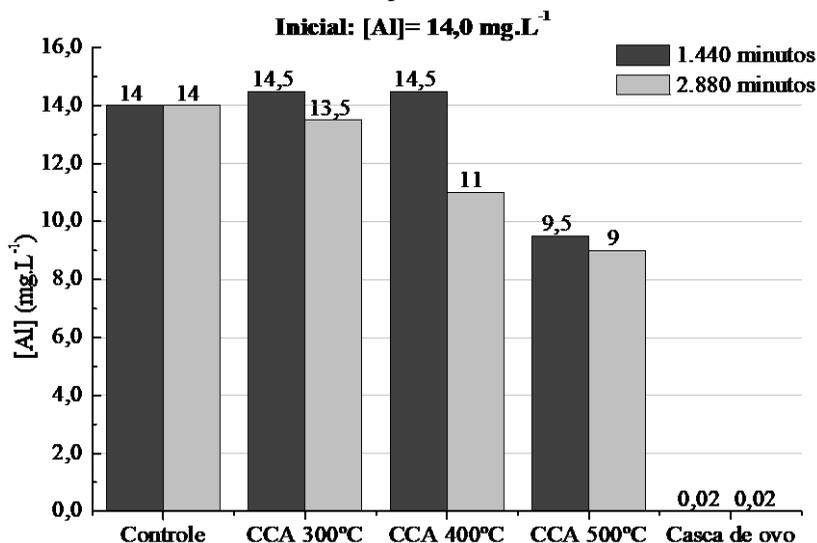
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados de remoção dos íons Al e Mn pelas CCA_T, permitiram associar a tendência encontrada nos testes realizados com a CCA_{600°C}, ou seja, um baixo percentual de remoção do íon Al e a disposição ao aumento do íon Mn na solução. Em face a estes resultados, o tratamento com a CO apresentou aspectos positivos.

O íon Al, conforme já previamente mencionado, apresentou resultados pouco expressivos no tratamento da AIDAM com as CCA_T, sendo que o máximo percentual atingido foi com a CCA_{500°C} com o tempo de contato de 2.880 min (%remoção de Al >35%) (Figura 20). Diante destes resultados, para este parâmetro, não foi possível atingir os limites legais previstos nas normas em vigência. No entanto, é válido ressaltar que quanto maior a temperatura de calcinação do material e o tempo de tratamento, mais elevadas foram as eficiências encontradas. Este aspecto, assim como observado na remoção do íon Fe, pode estar associado com o possível aumento da porosidade do biomaterial obtido pela degradação da matéria orgânica presente na casca.

Em contrapartida, as concentrações finais obtidas nos dois tempos de tratamento analisados (i.e., 1.440 e 2.880 min), mediante o contato com a CO, permitiram o enquadramento das amostras aos padrões preconizados nas Resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011, cujos percentuais de remoção foram >99%. Acredita-se, correlacionado com os valores encontrados do pH, que dois sistemas possam ter sido atuantes no processo de remoção do íon pela CO, sendo estas, a adsorção e precipitação dos cátions na forma de hidróxidos metálicos, esta última em consequência da faixa de precipitação do íon ($\text{pH} > 5,0$).

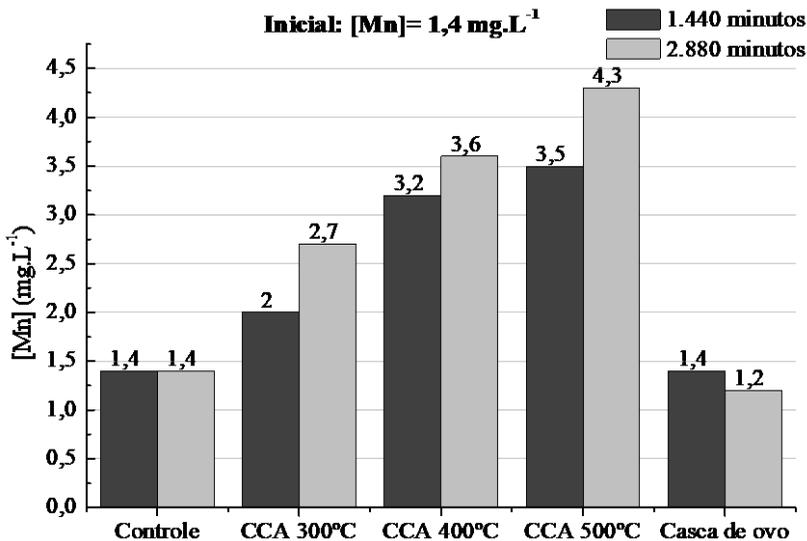
Figura 20 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do Alumínio [Al]; nas condições de tratamento: dose, 10 g.L^{-1} ; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, $25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

As concentrações finais atribuídas ao íon Mn pelo tratamento com CCA_T , demonstraram uma tendência variável ao aumento do metal, sobretudo quando a temperatura de calcinação do material e o tempo de tratamento foram maiores (Figura 21).

Figura 21 – Resultados do ensaio preliminar comparativo no tratamento da AIDAM referente a concentração do Manganês [Mn]; nas condições de tratamento: dose, 10 g.L⁻¹; velocidade de agitação, 100 rpm; tempo de contato, 1.440 e 2.880 min. e; temperatura, 25±2°C.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Embora não seja possível afirmar, pois estudos mais contundentes deveriam ser realizados, acredita-se que devido a presença do Mn na composição da CCA (WANG et al., 2017b) e com o aumento da estrutura porosa do material, decorrente da degradação da matéria orgânica, presume-se que as ligações do Mn são afetadas/desestruturadas tornando-as mais fracas com os ligantes também presentes na CCA. Possivelmente, este aspecto facilitaria o rompimento das interações e a posterior liberação do íon para a solução. Cabe lembrar que o manganês na sua forma divalente (Mn²⁺) apresenta maior estabilidade em meio ácido, sendo esta característica presente no efluente de análise. A CO apresentou resultados não muito satisfatórios na remoção do íon Mn, sendo que somente no tempo de contato de 2.880 min. foi obtido uma eficiência de apenas ~15%. Diante deste aspecto, não foi possível atingir os padrões previstos nas resoluções vigentes (i.e., CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011). No entanto, constata-se, preliminarmente, que o biomaterial possui a capacidade de promover a remoção do Mn, possivelmente, via adsorção através dos mecanismos de formação de par iônico, troca iônica,

interação eletrostática, forças de *van der Waals* ou complexação, em virtude da presença de grupos funcionais como a carboxila e amina presentes na estrutura casca de ovo (ARUNLERTAREE et al., 2007).

Em suma, a CO foi o biorresíduo que apresentou os resultados mais satisfatórios no tratamento da AIDAM, especialmente, na remoção/redução das espécies catiônicas monitoradas e da acidez.

No entanto, convém mencionar que os resultados alcançados na redução do íon Mn, implicaram na necessidade de tratamento auxiliar, com o objetivo de atingir os parâmetros legais, principalmente, visando os limites estabelecidos para água de uso secundário não potável (i.e., Resolução do CONAMA 357/2005 – Classe III).

4.2.2 Análise da capacidade de neutralização do efluente ácido pela CO

Os resultados obtidos mediante o contato da CO com a AIDAM, em distintas dosagens do biomaterial, se encontram apresentados na Tabela 13. Esta análise teve como finalidade avaliar a capacidade de neutralização da acidez presente na água do RS.

Tabela 13 - Variação do valor do pH em função da dose de CO e do tempo de contato – pH inicial=3,4.

Tempo de contato CO/AIDAM	Controle ^a	Dose da casca de ovo				
		2 g.L ⁻¹	5 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	15 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹
1.440 min.	3,4±0,1	6,7±0,2	6,7±0,1	7,0±0,1	7,0±0,1	7,4±0,1
2.880 min.	3,5±0,1	6,7±0,1	7,2±0,1	7,5±0,1	7,6±0,1	7,8±0,2

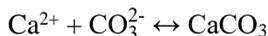
^a Consiste na amostra de água do RS sem a adição do biorresíduo.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

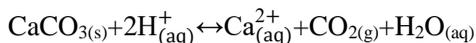
O aumento do valor do pH analisado nas amostras, permitiram concluir que a CO possui um elevado potencial de neutralização do efluente ácido proveniente do RS. Esta capacidade de tornar básico um meio ácido é atribuído à presença do CaCO₃, maior constituinte da CO.

Sabe-se que os carbonatos são conhecidos por serem ótimos agentes alcalinizantes, sendo formados por meio da reação de equilíbrio entre o cálcio (Ca²⁺) e o íon carbonato (CO₃²⁻) (**Equação (31)**) (REDDY et al., 1990). Adicionalmente, e para compreender melhor a capacidade corretiva da acidez por meio de materiais carbonatados, é necessário

analisar a dissolução do CaCO_3 em meio ácido, conforme a reação química apresentada na **Equação (32)** (LINDSAY, 1979).



(31): Reação de equilíbrio de formação do carbonato de cálcio.



(32): Reação de equilíbrio e dissolução do carbonato de cálcio em meio ácido.

Diante do exposto, fica evidente que o consumo de dois prótons (H^+) na reação de equilíbrio confere aos carbonatos a sua capacidade corretiva da acidez. Além alcalinização, o CaCO_3 também limita a solubilidade de muitos metais tóxicos presentes, sobretudo, na drenagem ácida. As estequiometrias de reação de precipitação em meio aquoso, ocorrem de forma simplificada conforme as Equações **(33)** e **(34)**, sendo que o “M” representa os cátions metálicos existentes em solução (POSSA; SANTOS, 2003).



Embora o CaCO_3 presente na CO seja de origem biogênica, foi verificado neste estudo, que mesmo com uma baixa dosagem e eximindo um dos fatores que auxilia na homogeneidade da amostra, o biomaterial apresentou uma eficiência ótima na redução da acidez do efluente.

4.2.3 Layout do sistema de tratamento da AIDAM pela CO

Este item teve como objetivo projetar um sistema de tratamento eficaz da AIDAM com CO. Os resultados preliminares anteriormente expostos levaram à conclusão da necessidade de remover os íons metálicos em dois tempos. Esta análise foi necessária pois conforme os resultados dos testes comparativos de tratamento, foi possível observar que o íon Mn teve sua eficiência de remoção afetada pela presença de outros íons presentes no efluente. Este aspecto foi evidenciado, principalmente, devido a remoção quase completa dos íons Fe e Al com

1.440 min. de tempo de tratamento, e a redução parcial do íon Mn apenas com 2.880 min. de contato. Assim, foi efetuado um tratamento direto (tratamento I), seguido de um tratamento complementar (tratamento II) da AIDAM. O tratamento I (direto) teve como finalidade a remoção dos íons metálicos de Fe e Al presentes na água do RS, eliminando assim os íons que competem com o Mn pelos sítios ativos presentes na estrutura da CO. Já o tratamento II (complementar) teve como intuito diminuir a concentração do íon Mn mediante a adição de uma nova dose do biorresíduo utilizando a água pré-tratada proveniente do tratamento I.

Destarte, foram avaliados a influência do tempo de contato e da velocidade de agitação em ambos os sistemas de tratamento (Tabela 14). Embora de forma indireta e com o objetivo de correlacionar com os ensaios preliminares comparativos, a dose também foi diferente dos ensaios anteriores. Cabe complementar que o tempo de contato no tratamento I foi fixado (2.880 min.) em virtude dos resultados superiores de remoção encontrados nos testes preliminares de tratamento ($Fe_{(1.440min)} > 96\%$ e $Fe_{(2.880min)} > 99\%$).

Tabela 14 - Efeito do tempo de contato e da velocidade de agitação nos tratamentos.

Condições de tratamento				Resultados			
Ensaio	Dose (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	pH	Fe (mg.L ⁻¹)	Al (mg.L ⁻¹)	Mn (mg.L ⁻¹)
<i>Efeito do tempo de contato</i>							
AIDAM		Não se aplica		3,4	23,5	11,0	1,1
Tratamento I	20	100	2.880	7,8	0,00	0,01	0,8
Tratamento II			1.440	8,0	0,00	0,00	0,5
			2.880	8,0	0,00	0,00	0,5
<i>Efeito da velocidade de agitação</i>							
AIDAM		Não se aplica		3,3	15,3	10,5	1,0
Tratamento I	20	200	2.880	7,5	0,03	0,01	0,7
Tratamento II				8,7	0,00	0,00	0,1

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Como já esperado, nos testes para análise da influência do tempo de contato, houve uma remoção completa dos íons Fe e Al no tratamento I. No sistema de tratamento II, foi possível constatar que o tempo de

contato não foi um fator determinante e/ou limitante para a eficiência de remoção do íon Mn. Sendo que em ambos os tempos de tratamento a concentração final obtida foi de 0,5 mg.L⁻¹.

Com o objetivo de determinar a máxima eficiência de remoção do íon Mn mediante a análise do efeito da velocidade de agitação, foi estipulado o tempo de contato de 2.880 min para ambos os sistemas de tratamento. Conforme se pode observar na Tabela 14, o aumento da velocidade de agitação durante o tratamento I apresenta um efeito ligeiramente desfavorável na remoção dos íons Fe e Al. Esta observação, de caráter preliminar, foi evidenciada pela correlação entre a concentração inicial da AIDAM do primeiro teste (i.e., efeito do tempo de contato) e do segundo teste (i.e., efeito da velocidade de agitação) e suas respectivas concentrações finais após ensaios de tratamento; assim, comparando os ensaios, verificou-se que mesmo com a concentração inicial da AIDAM mais elevada e com a velocidade de agitação mais baixa, a eficiência de remoção dos íons no teste I foram superiores.

Em contraste, no sistema de tratamento II, os resultados indicaram um efeito positivo da agitação orbital contínua na redução da concentração do Mn, obtendo um percentual de remoção do íon de ~99%. Neste caso, supõe-se que a redução da competição dos íons metálicos por sítios ativos presentes na CO e a agitação mais vigorosa, favoreceram a diminuição da concentração do Mn em solução.

De uma maneira geral, foi possível validar este método de remoção/redução da acidez e dos íons metálicos monitorados, desenvolvido por meio dos sistemas de tratamento direto e complementar da AIDAM utilizando como biossorvente/neutralizante a CO. Convém destacar que este método de tratamento integrado permitiu alcançar os limites preconizados pelas Resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011, no que concerne os valores padronizados do pH e dos íons analisados.

4.2.4 Conclusões preliminares - Testes comparativos de tratamento

Em síntese, algumas considerações preliminares foram possíveis concluir neste estudo, sendo estas que:

- A CCA_{600°C} foi eficiente apenas na remoção do íon Fe, apresentando resultados poucos satisfatórios para a redução da acidez e dos íons Al e Mn presentes na água do RS. Todas as CCAs, nas suas diferentes

temperaturas de calcinação e considerando ambos os tempos de tratamento, remeteram a resultados favoráveis na redução da concentração do Fe, na ordem de $CCA_{500^{\circ}C} > CCA_{400^{\circ}C} > CCA_{300^{\circ}C}$. Constatou-se que todas as CCAs analisadas apresentaram uma tendência ao aumento da concentração do íon Mn, resultando em concentrações finais superiores às iniciais;

- Partindo de uma análise sistêmica e integrada, a $CCA_{600^{\circ}C}$ gerada na indústria de beneficiamento apresentou um caráter mais sustentável quando comparada com as CCAs preparadas em laboratório. Esta afirmação deriva da correlação entre os resultados, que não apresentaram discrepâncias evidentes, e a ampla disponibilidade do material residual gerado nas indústrias de beneficiamento de arroz, atualmente sem valorização;
- A CO foi o biorresíduo escolhido para compor os estudos subsequentes em virtude do ótimo desempenho apresentado no tratamento da AIDAM. No entanto, com base nos resultados preliminares, houve a necessidade de projetar e efetuar um sistema de tratamento auxiliar/complementar para promover a redução do íon Mn a níveis estabelecidos pelas normas vigentes. De uma forma geral, o tempo de contato não exerceu influência sobre sistema de tratamento II, em contrapartida, o aumento da velocidade de agitação apresentou um efeito sinérgico positivo na redução da concentração do Mn.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA CASCA DE OVO

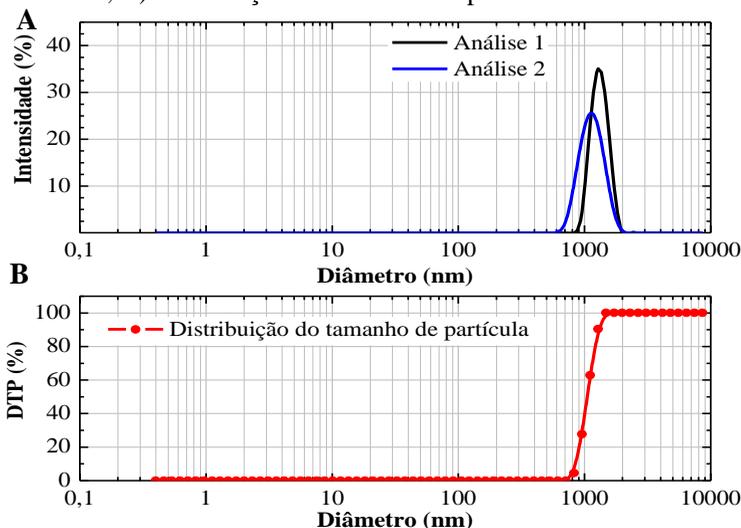
Neste estudo, apresentam-se os resultados da análise da estrutura e composição da CO. Assim, estes ensaios foram importantes para avaliação do potencial do biorresíduo na capacidade de sorção dos íons metálicos presentes na AIDAM. Desta forma, foram realizadas análises da CO *in natura* e saturada de íons metálicos, visando caracterizar a superfície da CO, bem como encontrar elementos contundentes para relacionar o processo de remoção/redução dos cátions via sorção e/ou precipitação.

4.3.1 Distribuição do tamanho de partículas (DTP)

Esta análise teve como finalidade avaliar o tamanho e distribuição das partículas presentes na CO *in natura*. O conhecimento do tamanho das partículas é um critério importante que fornece informações sobre a

influência deste parâmetro no processo ao qual se destina a aplicação do material. Desta maneira, com base nos resultados realizados em duplicata e apresentados na Figura 22A, foi possível constatar que as partículas apresentam uma distribuição monomodal²⁸ com diâmetro médio (D_{50}) $\sim 1 \mu\text{m}$; este valor permitiu classificar o biomaterial como uma micropartícula, conforme os limites recomendados pela IUPAC (2014)²⁹.

Figura 22 – Caracterização da casca de ovo *in natura* referente a: A) tamanho e; B) distribuição do tamanho de partículas.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De forma complementar, foi realizada a verificação da distribuição do tamanho de partículas (DTP), com o intuito de averiguar, especialmente, a uniformidade da amostra (Figura 22B). Diante desta perspectiva, foi possível aferir que as partículas possuem uma composição homogênea e tamanho uniforme, sendo este aspecto evidenciado pela distribuição monomodal em que a maioria das partículas (>50%) apresentam diâmetro $\sim 1 \mu\text{m}$.

Os resultados obtidos neste estudo reportaram um efeito positivo, principalmente, devido a importância do tamanho das partículas e a sua

²⁸ Designa-se como distribuição monomodal às distribuições formadas por uma única população de partículas.

²⁹ Refere-se como micropartícula os materiais que apresentam tamanho entre 1 nm - $1 \mu\text{m}$

correlação com a área superficial. Em outras palavras, a distribuição homogênea e o reduzido diâmetro conferidos às partículas, favorecem sua capacidade de sorção de poluentes devido ao aumento da superfície de contato. A análise realizada por Pettinato et al. (2015) remete a boa eficiência de remoção dos íons Fe^{2+} e Al^{3+} utilizando a CO com tamanho semelhante ao empregado neste estudo.

4.3.2 Caracterização morfológica e micro estrutural da CO

Este item reflete a análise da microestrutura da CO, fornecendo elementos substanciais para a determinação do potencial do biorresíduo na remoção de poluentes metálicos. Com base neste aspecto, foi avaliada a área superficial e a porosidade da CO *in natura* (BET); e, adicionalmente, foram realizadas análises da CO *in natura* e saturada de metais para efeito comparativo da morfologia (MEV), da composição elementar qualitativa (EDS) e da presença de grupos funcionais (FTIR) presentes no biorresíduo.

4.3.2.1 Determinação da área superficial e da porosidade – BET

A análise da área superficial específica e da porosidade da CO *in natura* foi mensurada por meio de medidas de multipontos pelo o método Brunauer – Emmett – Teller (BET) cuja determinação foi realizada via isotermas de adsorção de gás nitrogênio (N_2) e interpretada pelo *software* Quantachrome.

Com base nas análises, foi possível verificar que as partículas da CO, como já esperado, possuem uma estrutura macroporosa³⁰. Esta característica está associada à presença de espaços/canais vazios e abertos distribuídos nas partículas da CO (BALÁŽ et al., 2015; TSAI et al., 2008). Adicionalmente, Tsai et al. (2006) afirmam que é possível associar este material com os modelos de isotermas de adsorção do tipo II, conforme a classificação descrita por Brunauer, Emmett e Teller para materiais não-porosos ou macroporosos ou com a presença de cavidades (i.e., canais abertos e vazios) na composição do material sorvente. Outros estudos também indicaram a predominância de uma estrutura macroporosa no biorresíduo (BALÁŽ et al., 2015; LI et al., 2017).

³⁰ Determinado conforme a classificação sugerida pela IUPAC; microporo apresenta $\phi < 2$ nm, mesoporo atribuem $2 < \phi < 50$ nm e macroporo as partículas com $\phi > 50$ nm (IUPAC, 1982).

Possivelmente, a presença destes canais abertos, que tipicamente assumem um formato de funil que se estendem até o interior da partícula, ao invés de um formato cilíndrico, poderia justificar o resultado obtido do elevado volume total de poros ($0,0567 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, Quadro 9).

Quadro 9 – Comparação da área superficial e porosidade encontradas neste e em outros estudos utilizando materiais adsorventes.

Biomateriais - apresentam CaCO_3 na sua composição			
	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total}^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Referência
Casca de ostra <i>in natura</i>	2,51	0,0053	(MARTINS; SANTOS; MARQUES, 2017)
Casca de ostra calcinada (900°C)	4,70	0,0049	(MARTINS; SANTOS; MARQUES, 2017)
Mexilhão <i>in natura</i>	7,358	-	(ZHOU et al., 2018)
Casca de camarão <i>in natura</i>	0,910	0,0107	(BERNARDI et al., 2018)
Casca de siri <i>in natura</i>	6,00	0,017	(DAI et al., 2017)
Casca de siri calcinada	81,57	0,086	(DAI et al., 2017)
Casca de ovo com membrana <i>in natura</i>	5,692	0,0567	Este estudo
Casca de ovo <i>in natura</i>	5,095	0,0148	(KÖSE; KIVANÇ, 2011)
Casca de ovo calcinada (800°C)	19,32	0,0543	(KÖSE; KIVANÇ, 2011)
Casca de ovo calcinada (900°C)	13,45	0,028	(WITOON, 2011)
Materiais adsorventes comerciais			
Zeólita - MFI 890	469	0,204	(BAL'ZHINIMAEV et al., 2019)
Zeólita - ZSM-5	400	0,32	(CAO et al., 2015)
Carvão ativo quimicamente	1.157	0,72	(CAO et al., 2015)

^a Área superficial específica – BET (Brunauer – Emmett – Teller); | ^b Volume total dos poros mensurados pela relação P/P_0 .

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Normalmente, a capacidade de adsorção de estruturas macroporosas não é significativa quando comparada com a dos materiais que apresentam micro ou mesoporos. No entanto, os macroporos favorecem a transferência de massa e reduzem as limitações associadas ao transporte, permitindo que as moléculas do adsorvato se difundam no interior das partículas (YUAN; SU, 2006). Assim, foi possível constatar

que a área superficial encontrada neste estudo ($5,692 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), embora não seja considerada elevada, foi semelhante a outros biomateriais também de composição carbonatada (Quadro 9). Este comportamento foi similar ao encontrado por Köse e Kivanç (2011) utilizando a CO *in natura* ($5,095 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

A presença da membrana de involucro pode ter contribuído para o aumento da área superficial da CO, pois conforme as análises realizadas por Tsai et al. (2006), a membrana de involucro apresenta uma área superficial superior à casca. Assim, é possível afirmar que o valor da área superficial da CO apresentou um resultado coerente com a literatura, com base em materiais residuais sem modificações químicas e/ou físico-químicas (*in natura*).

A área superficial dos biomateriais calcinados, reportados por outros estudos (Quadro 9), apresentaram uma área superficial mais elevada quando confrontados com os resíduos *in natura*. De fato, considerando um processo de adsorção, este aspecto favorece os materiais modificados, principalmente, em virtude da maior superfície de contato que facilita a retenção das moléculas do adsorvato. No entanto, sob o ponto vista da sustentabilidade, o uso de materiais sem modificações apresenta uma alternativa mais atrativa. Os processos de calcinação do material consistem em transformar o carbonato de cálcio (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) por meio do aumento da temperatura, conforme dada a **Equação (35)** (WITTON, 2011).



Diante desta perspectiva, é válido afirmar que os processos de calcinação são onerosos pois requerem um gasto energético considerável, além de emitirem CO_2 para atmosfera, um dos gases do efeito estufa.

4.3.2.2 Análise comparativa da morfologia da superfície da CO – MEV e EDS

A caracterização da superfície do biomaterial foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectrometria de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS) das amostras da CO *in natura* e saturada por metais.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

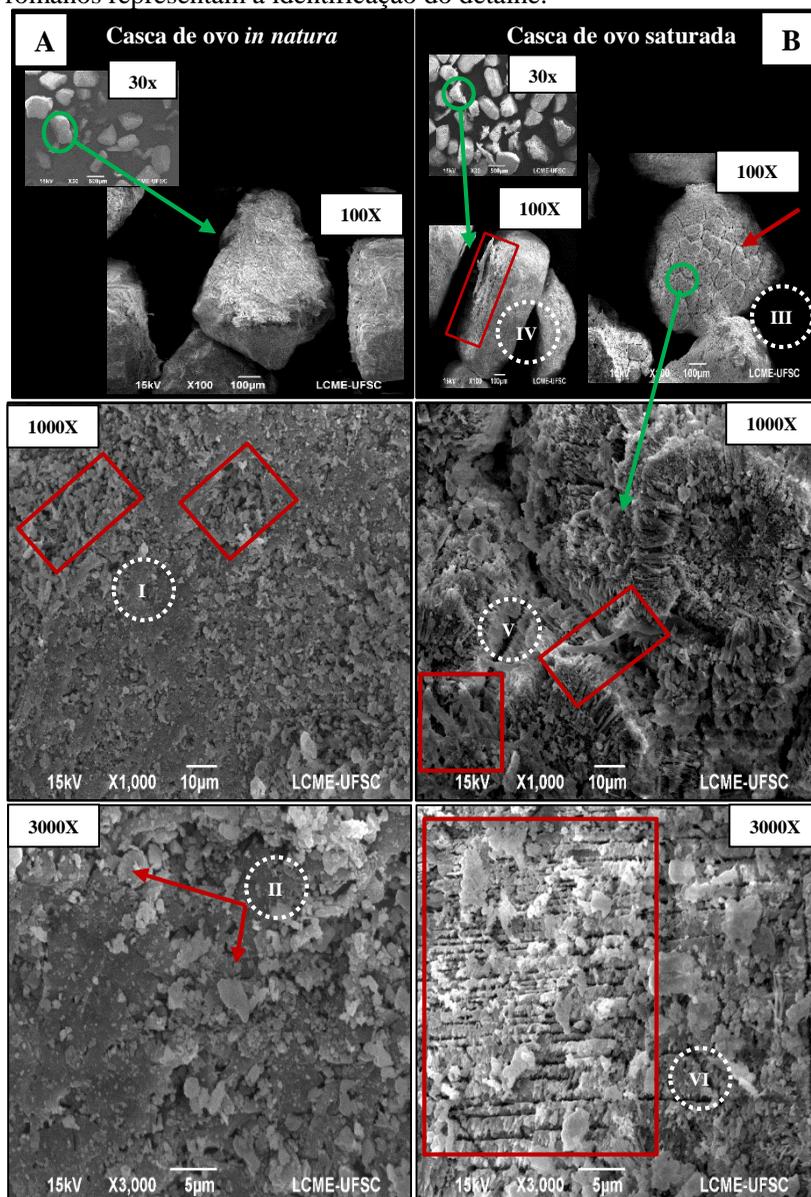
As micrografias com diferentes ampliações estão apresentadas na Figura 23, em que A e B representam, respectivamente, a CO *in natura* e saturada por metais. Assim, foi possível analisar que as partículas da CO estão distribuídas de forma homogênea, confirmando os resultados obtidos na análise da DTP.

As micrografias da CO *in natura* indicaram a presença de estrutura predominantemente irregular. Esta característica foi semelhante a encontrada em outros estudos (KÖSE; KIVANÇ, 2011; TSAI et al., 2006). A CO é formada por uma superfície porosa, que pode apresentar poros distintos com tamanhos $<10\ \mu\text{m}$ com a tendência a uma estrutura macroporosa, conforme mostrado em outros trabalhos (GURU; DASH, 2014; LIAO DEXIANG et al., 2010) e também observado na Figura 23A no detalhe I. Acredita-se que a moagem/cominuição mecânica das partículas pode ter contribuído para a intensificação das fissuras e aglomerações presentes na CO *in natura* (Figura 23A, destaque II).

Neste estudo as análises foram conduzidas com intuito de observar possíveis modificações na estrutura da superfície da CO após ensaios de sorção. Destarte, as micrografias demonstraram uma mudança clara na superfície da CO *in natura* e quando submetidas ao processo de saturação com metais. Diante dos resultados, verificou-se que a superfície foi modificada pela presença de rachaduras com aspecto “craquelado”, conforme os destaques III e IV da Figura 23B.

Nas imagens de superfície da CO saturada, foi possível visualizar alguns fragmentos da complexa rede de fibras proteicas característica da membrana da CO (Figura 23B, destaque V); a evidência desta característica foi correlacionada com as micrografias da membrana realizadas por Hamilton (1986) e Nys et al. (2004). Ainda foi observado a manifestação de fissuras/fendas na superfície da CO após saturação (Figura 23B, destaque VI); supõe-se que este comportamento pode estar associado ao rompimento ou desestrutura de alguma camada mais sensível do biomaterial, principalmente, provocado pelas propriedades características do efluente de contato (i.e., elevada acidez e a presença de íons metálicos, atributos presentes na AIDAM). Possivelmente, este aspecto pode estar relacionado com a cutícula, uma camada que naturalmente já apresenta a pequenas fissuras na sua superfície (SAMIULLAH; ROBERTS, 2014); assim, acredita-se que o contato com a água ácida do RS tenha contribuído para o aumento destas “fendas”, devido à solubilização do carbonato de cálcio em meio ácido.

Figura 23 - Micrografias com ampliações de 30x, 100x, 1.000x e 3.000x da CO: A) *in natura* e; B) saturada por metais; os números romanos representam a identificação do detalhe.

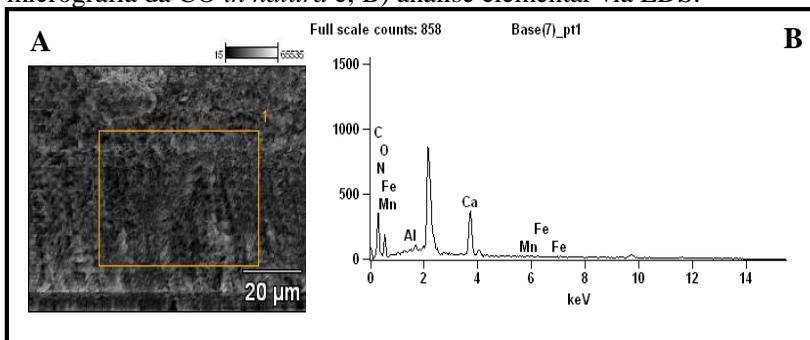


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

• Espectrometria de Raio-X por Dispersão de Energia – EDS

Os resultados obtidos na análise da CO *in natura* por EDS estão apresentados na Tabela 15 e a Figura 24. Como já esperado, observou-se a presença majoritária do cálcio (~21%), carbono (~36%) e oxigênio (~23%), compondo a estrutura da CO. Acredita-se que o maior percentual conferido ao carbono pode estar associado a presença de membrana de involucro, composta predominantemente por matéria orgânica. Cabe destacar, que a CO na sua forma bruta não apresenta percentuais significativos de Fe, Al e Mn.

Figura 24 – Resultados da caracterização da CO por meio de: A) micrografia da CO *in natura* e; B) análise elemental via EDS.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 15 - Composição da CO *in natura* - análise de EDS.

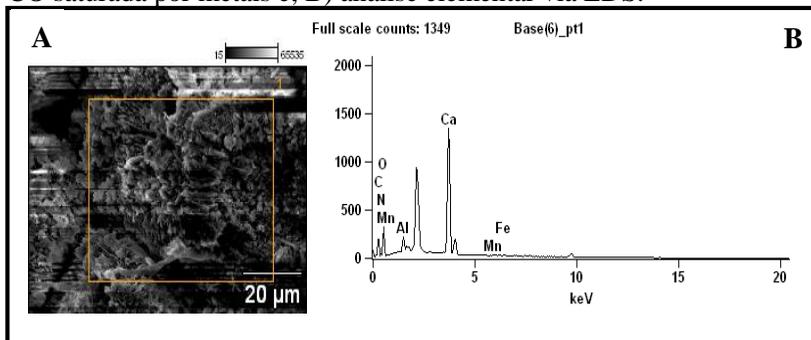
Casca de ovo <i>in natura</i>					
Ca (%)	O (%)	C (%)	Fe (%)	Al (%)	Mn (%)
21,32±0,63	23,41±1,09	35,71±0,91	0,00±0,00	0,02±0,10	0,00±0,00

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

As análises realizadas com a CO saturada por metais estão apresentadas na Tabela 16 e na Figura 25. De forma comparativa com os resultados obtidos com a CO *in natura*, foi possível observar um aumento significativo do cálcio (21,32% a 54,28%), um acréscimo pouco relevante do oxigênio (23,41% a 23,96%) e redução considerável do carbono (35,71% a 14,03%). Presume-se que este resultado está associado com a dissolução da calcita_(biogênica) quando em contato com a água ácida do RS, que por sua vez, favorece a liberação dos íons Ca^{2+} e o HCO_3^- para a

solução. Diante deste aspecto, é presumível a redução do percentual do carbono após a saturação da CO. Em contrapartida, o oxigênio também deveria prevalecer o seu decréscimo, no entanto, embora ínfimo, houve um aumento, que possivelmente pode estar atrelado à precipitação dos metais na forma de hidróxidos metálicos ou como oxi-hidróxidos.

Figura 25 – Resultados da caracterização por meio de: A) micrografia da CO saturada por metais e; B) análise elementar via EDS.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 16 - Composição da CO saturada - análise de EDS.

Casca de ovo saturada por metais					
Ca (%)	O (%)	C (%)	Fe (%)	Al (%)	Mn (%)
54,28±0,66	23,96±1,11	14,03±0,70	1,27±0,45	0,97±0,15	0,21±0,39

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Quanto aos valores obtidos pelos íons monitorados, observa-se que o maior percentual foi atribuído ao Fe, seguido do Al e Mn. Estes resultados se mostraram coerentes, considerando que esta é a ordem de concentração encontrada na AIDAM (i.e., a $[Fe] > [Al] > [Mn]$). Diante deste aspecto, é viável supor que os mecanismos de sorção e/ou precipitação atuam na remoção dos íons presentes na AIDAM. No entanto, é importante destacar que outros estudos remetem a hipótese da troca iônica do íon Ca^{2+} oriundos da superfície calcária da CO por íons metálicos tóxicos presentes na solução (AHMAD et al., 2012; FLORESCANO et al., 2013; LIAO DEXIANG et al., 2010).

4.3.2.3 Determinação dos grupos funcionais na CO – FTIR

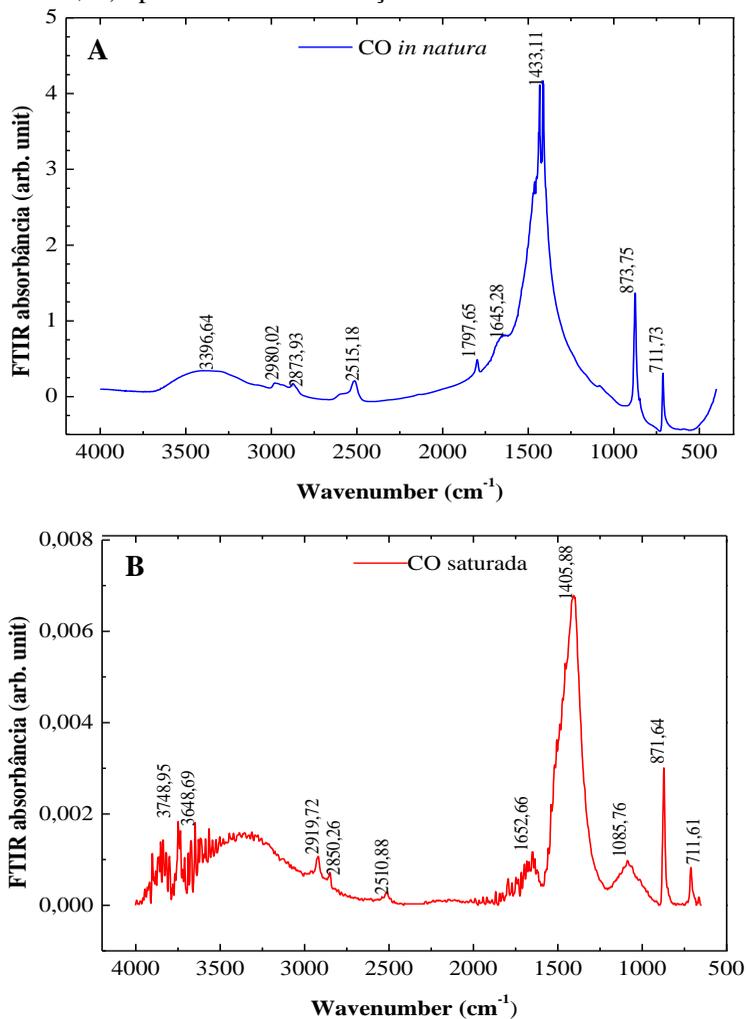
A análise qualitativa determinada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) permitiu identificar os grupos funcionais presentes na CO *in natura* (Figura 26A) e as possíveis modificações após o biomaterial ser saturado por metais mediante, o contato com a água do RS (Figura 26B).

Desta maneira, foram observados picos relativos a 873 e 711 cm^{-1} os quais estão associados, respectivamente, as deformações angulares no plano e fora do plano indicando a presença do carbonato de cálcio (CaCO_3) (TSAI et al., 2006). O intenso pico da partícula da CO em 1433 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico C-O, que sugere a presença de minerais carbonatados (YUAN et al., 2015). As bandas vibracionais 1797 e 1645 cm^{-1} podem estar associadas, respectivamente, ao grupo funcional C=O e a vibração de flexão das aminas primárias (FLORES-CANO et al., 2013; TIZO et al., 2018). O pico de baixa intensidade em 2515 cm^{-1} indica a presença do radical HCO_3^- . A banda 2873 cm^{-1} remete a existência do grupo C-H, sugerindo a presença de camadas orgânicas na CO constituídas por aminoácidos (TIZO et al., 2018).

As bandas largas dentro da faixa 3500-3200 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo N-H; estas bandas estão relacionadas com as amidas e aminas, correspondentes aos grupos funcionais característicos das fibras proteicas presentes na membrana de involucre da CO (FLORES-CANO et al., 2013; TSAI et al., 2006). Acredita-se que estes grupos funcionais oriundos da membrana de involucre podem ter favorecido a remoção de íons metálicos presentes na água impactada do RS.

O espectro de FTIR do sorvente saturado por metais mostrou o mesmo padrão das bandas da CO *in natura*. No entanto, notou-se que a banda de alongamento C-O do grupo carbonato aparece em 1406 cm^{-1} , apresentando um comprimento de onda de 27 cm^{-1} menor com relação a CO antes da saturação. Este fato pode indicar fortes interações entre a casca de ovo e os íons metálicos sorvidos da AIDAM, principalmente, o Fe, Al e Mn, sugerindo, desta forma, a presença do mecanismo de quimissorção. Já o pico observado em 1085 cm^{-1} nas partículas da CO saturada, pode estar associada com a presença do CaCO_3 na sua forma polimórfica da aragonita (HUANG; KERR, 1960).

Figura 26 - Espectroscopia no infravermelho do biomaterial, A) *in natura*; B) após ensaios de saturação.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De acordo com Flores-Cano et al. (2013), a área superficial da CO pode ser devida a complexos superficiais originados pela hidrólise e hidratação da superfície da calcita. Para os autores supracitados, os complexos de superfície da calcita são formados, predominantemente, por

$\equiv\text{CaOH}_2^+$ e $\equiv\text{CaCO}_3^-$, que por sua vez, foram originados pela protonação³¹ e desprotonação dos seguintes locais de hidratação (**Equações (36)** e **(37)**):



A carga superficial da CO também pode ser influenciada, embora minimamente, pela protonação/desprotonação dos sítios de amina (primária e secundária) presentes nas proteínas compostas pela fibra proteica do biomaterial (FLORES-CANO et al., 2013).

4.3.3 Conclusões preliminares – Estudos morfológicos

Em suma, os estudos morfológicos foram importantes para compreender as características intrínsecas do biomaterial, elucidando sobre as suas potencialidades para remediação/tratamento da água contaminada por DAM. Assim, algumas considerações podem ser ressaltadas, entre essas:

- As partículas da CO apresentaram uma distribuição unimodal, uniforme e homogênea, sendo possível classificar, correlacionando com resultados do BET, como uma micropartícula macroporosa;
- Foi evidente a modificação da microestrutura da CO nas análises antes e após saturação por metais. O efluente ácido da água do RS exerceu uma influência significativa na morfologia do biorresíduo, alterando a sua superfície;
- Os resultados atribuídos ao EDS indicaram uma possível associação dos mecanismos de sorção e precipitação na remoção dos íons Fe, Al e Mn presentes na AIDAM.
- Os grupos funcionais presentes na CO apoiaram a presença de uma parte mineralizada com a predominância de bandas referentes ao CaCO_3 , e outra orgânica associada a composição da membrana de involucro.

³¹ Define-se protonação (receptor de H^+ livre do meio – confere a carga +1) e desprotonação (retirada de H^+ - atribui a carga -1); estas reações são muito influenciadas pelo pH do meio.

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS PELO MÉTODO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Apresentam-se neste item os ensaios relativos ao planejamento fatorial experimental, com base nos resultados preliminares de tratamento. Desta maneira, os testes realizados neste estudo foram importantes para compreender a relação de dependência/ influência das variáveis sobre o processo global de tratamento.

Os ensaios foram realizados com base no planejamento fatorial 2² pelo método do Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR). A interpretação dos dados foi respaldada pela análise estatística. Os testes foram conduzidos, conforme já dimensionados nos estudos anteriores, em duas etapas, que contemplaram o tratamento direto (tratamento I) e complementar (tratamento II) da AIDAM.

4.4.1 Planejamento fatorial 2² - Tratamento I da AIDAM

Esta análise teve por objetivo encontrar as condições ideais de tratamento da água impactada por DAM proveniente do RS a respeito de sua neutralização e da remoção dos íons Fe e Al.

Assim, para melhor compreensão dos resultados, este item foi subdividido em ensaios em regime de batelada e análise estatística.

• Ensaios de otimização pelo método do DCCR – Tratamento I

Os testes foram conduzidos combinando os diferentes níveis das variáveis independentes (i.e., velocidade de agitação e dose do biorresíduo) e dependentes (i.e., percentual de remoção dos íons Fe e Al) do processo. O tempo de contato foi fixado em 720 min. Este valor médio, inferior ao determinado nos estudos preliminares de tratamento, foi estipulado pois com 1.440 min. de contato já foi possível obter percentuais de remoção muito próximos a 100%. Diante deste aspecto, foi necessário reduzir o tempo de contato para que os resultados fossem estatisticamente representativos.

Nas condições testadas, os percentuais de remoção dos íons Fe e Al foram considerados satisfatórios – com alguns valores próximos a 100% - e mensuráveis em termos de estatística (Tabela 17). Desta maneira, foi possível validar este modelo de otimização de experimentos pelo método do DCCR para a remediação da AIDAM.

Tabela 17 - Resultados da matriz referente ao planejamento fatorial 2² para o tratamento direto da AIDAM.

	Variáveis independentes				Variáveis dependentes (% de remoção)			
	Códigos dos níveis		Valores correlatos		pH	Fe	Al	Mn ^c
	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₁ (g.L ⁻¹)	X ₂ (rpm)				
Ensaio 1	-1	-1	2,00	50	5,9	94,38	99,27	0,00
Ensaio 2	-1	1	2,00	150	4,8	88,62	66,67	0,00
Ensaio 3	1	-1	8,00	50	6,7	91,34	99,93	0,00
Ensaio 4	1	1	8,00	150	6,9	94,63	99,93	9,09
Ensaio 5	-1,414	0	0,75	100	4,3	91,20	46,67	0,00
Ensaio 6	1,414	0	9,24	100	6,7	92,72	99,93	0,00
Ensaio 7	0	-1,414	5,00	29	6,9	93,36	99,93	9,09
Ensaio 8	0	1,414	5,00	171	7,6	99,89	99,87	9,09
Ensaio 9	0	0	5,00	100	6,0	91,70	99,93	0,00
Ensaio 10	0	0	5,00	100	6,1	91,73	99,93	0,00

^a Consiste na dose do biomaterial; ^b na velocidade de agitação; ^c íon não avaliado nesta etapa do trabalho.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

• Análise estatística – Tratamento I

Em ensaios de biossorção alguns fatores influenciam diretamente na eficiência do processo de tratamento. Brasil et al. (2006) mencionam o pH, a concentração inicial do adsorvato, a dose empregada do biomaterial, a velocidade de agitação, o tempo de contato e a temperatura como parâmetros fundamentais no processo de biossorção empregando um sistema de regime de batelada. O conhecimento prévio do sistema de tratamento, bem como do potencial característico do biomaterial, garantem o melhor desempenho do processo de otimização utilizando o planejamento fatorial. A estimativa dos efeitos calculados é baseada no valor-*p*, sendo estatisticamente significante os valores menores ou iguais a 0,05 em um nível de confiança de 95%. Assim, sob o ponto de vista da estatística, o valor de *p* pode ser utilizado para avaliar se a hipótese é alternativa (H₁) ou nula (H₀) (NICKERSON, 2000). Portanto, quando a hipótese nula – H₀ é rejeitada, afirma-se que existe variações entre os grupos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Assim, foi possível averiguar que os fatores exerceram diferentes influências sobre as espécies catiônicas estudadas e no valor do pH. Para melhor interpretação dos

resultados, as variáveis independentes significativas ($p < 0,05$) foram destacadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Efeitos estimados para redução dos íons A) Fe, B) Al e no valor do C) pH.

A	Coefficiente	Efeito	Erro padrão	t (4) ^c	p ^d
Fe					
Dose de casca de ovo (L) ^a	Q ₁	1,27990	1,789375	0,71528	0,513968
Dose de casca de ovo (Q) ^b	Q ₁₂	-0,78000	2,367121	-0,32951	0,758300
Agitação (L)	Q ₂	1,69120	1,789375	0,94514	0,398106
Agitação (Q)	Q ₂₂	3,88500	2,367121	1,64123	0,176093
Dose de casca de ovo vs Agitação	Q ₁ vs. Q ₂	4,52500	2,530559	1,78814	0,148271
B					
Al					
Dose de casca de ovo (L) ^a	Q ₁	27,3103	7,012978	3,89425	0,017627
Dose de casca de ovo (Q) ^b	Q ₁₂	-24,2050	9,277297	-2,60906	0,059479
Agitação (L)	Q ₂	-8,1712	7,012978	-1,16516	0,308702
Agitação (Q)	Q ₂₂	2,3950	9,277297	0,25816	0,809024
Dose de casca de ovo vs Agitação	Q ₁ vs. Q ₂	16,3000	9,917848	1,64350	0,175624
C					
pH					
Dose de casca de ovo (L) ^a	Q ₁	1,573528	0,287665	5,47001	0,005434
Dose de casca de ovo (Q) ^b	Q ₁₂	-0,700000	0,80544	-1,83947	0,139684
Agitação (L)	Q ₂	0,022487	0,287665	0,07817	0,941445
Agitação (Q)	Q ₂₂	1,050000	0,380544	2,75920	0,050891
Dose de casca de ovo vs Agitação	Q ₁ vs. Q ₂	0,650000	0,406819	1,59776	0,185337

^aL: Linear;| ^bQ: quadrático;| ^c t: teste t-*student*;| ^d variáveis significativas para $p < 0,05$.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados obtidos para o íon Fe indicaram que existem evidências para aceitar a H_0 (Tabela 18A). Esta afirmação foi baseada nos valores de p que foram muito superiores à 0,05, considerando um intervalo de significância de 95%. Assim, foi possível concluir que os fatores analisados (i.e., agitação e dose do biossorbente) não exerceram influência estatisticamente significativa na remoção do íon Fe.

Em contrapartida, a remoção do íon Al apresentou uma variável significativa ($p < 0,05$), a dose da CO na sua forma linear, conforme consta em destaque na Tabela 18B. O valor positivo para o efeito indicou que o aumento dos níveis proporciona um efeito sinérgico positivo na remoção do íon pelo biorresíduo (BRASIL et al., 2006). Portanto, os maiores percentuais de remoção do íon foram obtidos em doses mais elevadas da CO.

De forma análoga aos resultados de remoção do íon Al, a dose de CO também foi um parâmetro importante e estatisticamente significativo para o incremento do pH (Tabela 18C). O efeito positivo obtido nesta variável se mostrou coerente sob o ponto de vista do processo de tratamento. Em suma, foi possível concluir que doses mais elevadas da CO proporcionam os melhores resultados de remoção/redução do íon Al e no aumento do pH.

De forma complementar, a análise de variância (ANOVA) foi calculada para os parâmetros monitorados (Tabela 19). Assim, a ANOVA demonstrou que para a remoção do íon Fe o $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$. Este resultado foi coerente com os valores encontrados na estimativa dos efeitos (cf. Tabela 18, supra), confirmando que não houve diferenças expressivas entre os grupos. Diante deste pressuposto, é válido afirmar que os fatores não foram estatisticamente significativos para remoção do íon Fe pelo biomaterial.

Os resultados do pH mostraram que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, afirmando que o modelo é válido para um intervalo de confiança de 95%; neste parâmetro não foram necessários ajustes dentro da faixa avaliada, resultando na excelente reprodução dos dados experimentais.

Em contrapartida, na remoção do íon Al, o modelo precisou de ajustes para confirmar que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$; desta forma, o modelo é válido considerando um intervalo de confiança de 90%.

O coeficiente de determinação (R^2) é uma grandeza amplamente difundida na regressão linear, que quantifica a proporção de variância associada à resposta (HÖSSJER, 2008). Em outras palavras, este coeficiente fornece informações valiosas sobre o modelo aplicado e, geralmente, explica a ocorrência de diferentes valores no resultado.

Quanto mais próximo do valor 1 (ou 100%) mais satisfatório e preditivo é o modelo.

O valor do R^2 para remoção dos íons Fe ($R^2=0,6826$ e ajuste= $0,2859$), associou que apenas ~68% das variações podem ser explicados pelo modelo. Embora este valor seja compatível com os resultados obtidos pela ANOVA, o mesmo é considerado insatisfatório para validação de um modelo útil para fins preditivos. O valor do R^2 encontrado nos ensaios de remoção do íon Al ($R^2=0,8764$ e ajuste= $0,7218$), sugere que ~87% das variações podem ser explicadas pelo modelo. E por último, o incremento do pH ($R^2=0,9276$ e ajuste= $0,8372$) apresentou o melhor desempenho, considerando que apenas 7% da variação total não pode ser explicada pelo modelo proposto.

Adicionalmente, a réplica dos pontos centrais concede o valor da falta de ajuste (*lack-of-fit*), que nos parâmetros analisados foram considerados insignificantes (Tabela 19).

Tabela 19 - Análise de variância para remoção/redução dos íons Fe e Al e no incremento do valor do pH.

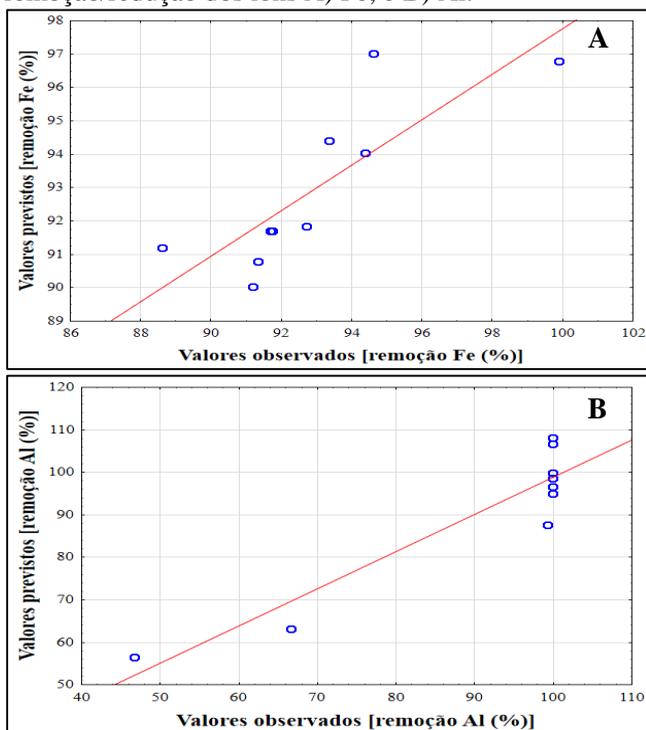
Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c
					Cal.	Tab. ^b	
Fe	Regressão	55,090890	5	11,018178	1,72	2,07	<0,25
	Sedimentos	25,614920	4	6,40373			
	Falta de ajuste	25,614470	3				
	Erro puro	0,000450	1				
	Total ^d	80,70581	9				
Al	Regressão	2788,758	5	557,7516	5,67	4,05	<0,10
	Sedimentos	393,455	4	98,363750			
	Falta de ajuste	393,455	3				
	Erro puro	0,00000	1				
	Total	3182,213	9				
pH	Regressão	8,486993	5	1,6973986	10,26	6,26	<0,05
	Sedimentos	0,662007	4	0,165502			
	Falta de ajuste	0,657007	3				
	Erro puro	0,005000	1				
	Total	9,149000	9				

^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^c p: probabilidade; | ^do número total de tratamentos é dado pela relação 2^k+réplica do ponto central+2.k, assim, 2²+1+2.2=9 tratamentos; valor já disponibilizado pelo *software* e coerente com a base teórica.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A validação do modelo também pode ser aferida por meio da observação gráfica da distribuição dos resíduos para cada parâmetro de análise. Desta forma, são plotados os dados referentes aos valores previstos pelo modelo *versus* os valores observados experimentalmente. A interpretação é relativamente simples, a reta representa os valores previstos pelo modelo e os pontos referem-se aos ensaios realizados. Assim, conforme pode ser analisado, os valores experimentais considerando a remoção do íon Fe (Figura 27A), estão mais dispersos com relação aos valores previstos pelo modelo. Este resultado já era esperado devido as análises anteriores que indicavam a baixa predição ao modelo proposto. Para remoção do íon Al, os valores experimentais constaram relativamente próximos da reta, apresentando desvios negativos e positivos praticamente na mesma proporção (Figura 27B).

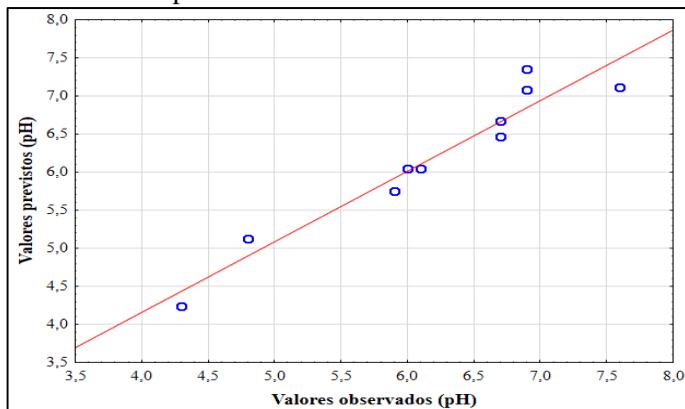
Figura 27 - Distribuição dos resíduos do modelo planejado para remoção/redução dos íons A) Fe; e B) Al.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A distribuição dos resíduos nos resultados do incremento do pH demonstrou que os valores experimentais ficaram próximos dos valores previstos pelo modelo (Figura 28). Os resultados denotaram que existe uma correlação entre os valores previstos e observados experimentalmente.

Figura 28 - Distribuição dos resíduos do modelo planejado para o incremento do pH.



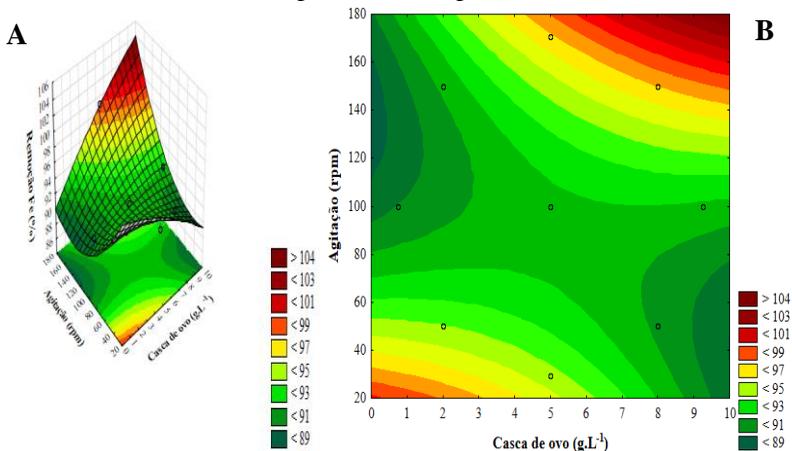
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é amplamente empregada para representar e compreender o processo de otimização. Esta análise é possível pois a MSR é um conjunto de métodos estatísticos e matemáticos que servem para avaliar as relações entre um grupo de variáveis independentes sobre uma ou mais respostas. Desta forma, a MSR fornece os elementos estatísticos necessários para a avaliação das variáveis independentes, ou seja, a dose do biomaterial e a velocidade de agitação, e a sua influência na remoção dos íons monitorados e no aumento do pH. A representação é feita através de gráficos com diferenciação de cores do impacto/influência das variáveis independentes sobre as respostas. Normalmente, estes tipos de gráficos são retratados em 2D (superfície de resposta) e 3D (curva de contorno). Na análise canônica da MSR, é possível determinar se o ponto estacionário (x_0) é mínimo, máximo ou de sela. Assim, é necessário assumir um novo sistema de coordenadas da superfície resposta, nos quais o “ w_i ” corresponde as variáveis independentes transformadas e “ λ_i ” são as constantes; desta forma, se todos os valores de “ λ_i ” forem positivos, então o x_0 , é um ponto de resposta mínima; se o valor de “ λ_i ” for negativo, é

possível obter um ponto de resposta máxima e se os valores de “ λ_i ” apresentarem sinais positivos e negativos, então o x_0 , é determinado por um ponto de sela (MONTGOMERY; RUNGERM, 2014).

Os resultados para remoção do íon Fe reportaram que as melhores respostas estão localizadas nas laterais da faixa central, apresentando dois pontos distintos em que as variáveis independentes influenciam na remoção do íon (Figura 29). O primeiro ponto representa uma faixa inferior, revelando que as melhores respostas foram obtidas utilizando a dose da casca de ovo entre 1 e 4 g.L⁻¹ e velocidade de agitação ~20 rpm; o percentual máximo de remoção do íon aplicando estas condições foi estimada em ~97%. O segundo ponto contemplou uma faixa mais ampla, tanto para a dose do biorresíduo (8 – 10 g.L⁻¹), como na velocidade de agitação (>180 rpm). De fato, em concordância com as análises anteriores (i.e., na determinação estatística), foi possível averiguar que não houve efeito de interação entre as variáveis independentes sobre a resposta. Neste caso, o delineamento da superfície de resposta e da curva de contorno denotou um ponto estacionário de sela.

Figura 29 - Resultados para remoção do Fe apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.



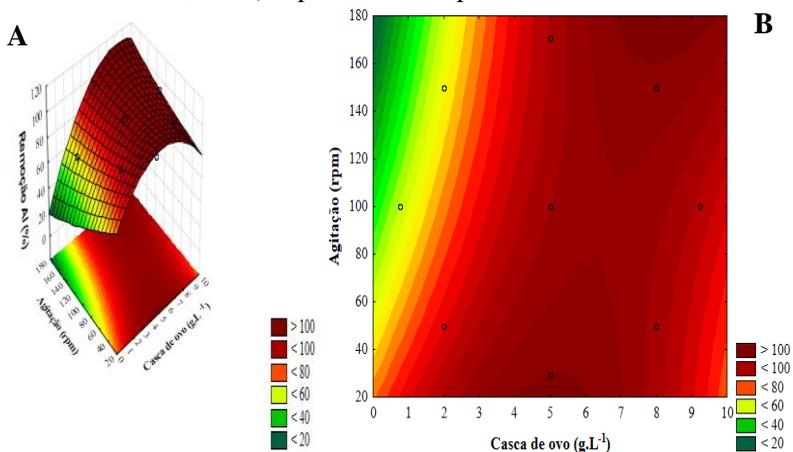
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

É importante destacar que o programa computacional visa estabelecer as melhores estimativas para as respostas. No entanto, como o sistema não considera as unidades de medida associadas as grandezas, estas podem sofrer extrapolações que ultrapassam a concordância intrínseca à unidade aplicada. Assim, um exemplo desta consideração foi

o resultado de remoção do íon Fe (Figura 29), no qual a superfície de resposta apresentou valores $>104\%$. Logicamente, este valor não é considerado válido, pois em termos de rendimento os resultados são avaliados entre 0 e 100%.

Os resultados da MRS para remoção do íon Al foram compatíveis com a estimativa encontrada na ANOVA; embora seja perceptível que agitação também foi um fator importante - até determinado ponto - para a composição da resposta (Figura 30). O gráfico apresenta uma região transversal descendente até uma agitação mínima de 180 rpm. Neste sentido, observou-se que em doses menores da CO e com velocidade de agitação mais vigorosa, as respostas não foram consideradas relevantes ($<40\%$). No entanto, cabe ressaltar que a dose da CO realmente foi um fator determinante para processo, dada a observância de que os melhores resultados de remoção ($\sim 100\%$) apresentaram-se em uma ampla faixa (5 a 10 g.L^{-1}), independente da velocidade de agitação aplicada. Desta forma, a partir deste ponto, a agitação deixa de exercer a sua influência sobre a variável dependente. Assim, como nos resultados do íon Fe, a superfície de resposta foi retratada por um ponto estacionário de sela.

Figura 30 - Resultados para remoção do Al apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.



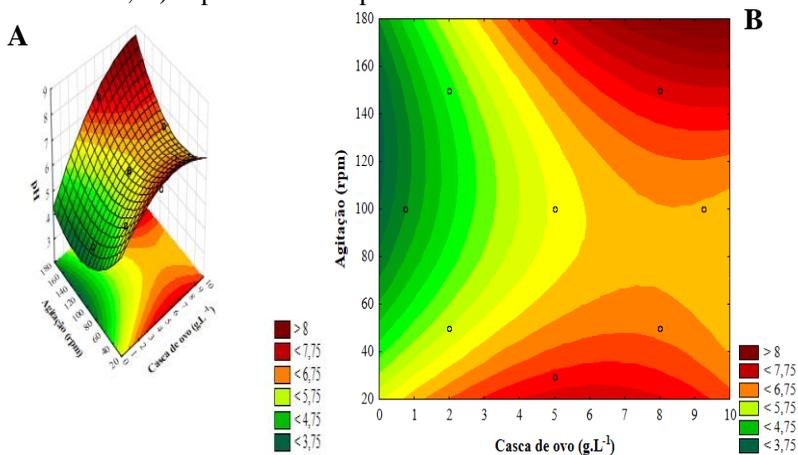
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Conforme já previsto, a dose do biorresíduo foi um fator fundamental para promover o aumento do pH (Figura 31). A agitação também exerceu seu papel de destaque, considerando que a aplicação de doses menores ($<5 \text{ g.L}^{-1}$) e agitações mais vigorosas ($>80 \text{ rpm}$) não houve

um aumento relevante do pH. Em contrapartida, em doses mais elevadas da CO ($>5 \text{ g.L}^{-1}$) e com agitação mais lenta ($<60 \text{ rpm}$) ou muito rápida ($>140 \text{ rpm}$) a acidez foi reduzida a níveis próximos da neutralidade (~ 8). Desta forma, ficou evidente a influência dos fatores sobre a resposta em níveis mais elevados. Do ponto de vista processual, estes resultados se mostraram muito coerentes, pois o biomaterial, devido a sua composição carbonatada, também é considerado um neutralizante; assim, a quantidade relativa da CO aplicada interfere substancialmente na redução da acidez do efluente e, por sua vez, a agitação favorece a dissolução do biomaterial. De maneira análoga os resultados anteriores, a superfície de resposta foi representada por um ponto estacionário de sela.

De fato, a ANOVA não apontou a agitação como uma variável determinante para o processo, embora este fator tenha contribuído para o desempenho do sistema; no entanto, cabe ressaltar que a agitação com coeficiente quadrático, apresentou um nível de significância muito próximo ($p = 0,050891$) do intervalo de confiança de 95%. Desta forma, é possível atestar e justificar a veracidade dos resultados da ANOVA com a determinação dos pontos ótimos identificados na superfície de resposta.

Figura 31 - Resultados para o incremento do pH mediante a; A) curva de contorno e a; B) superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Diante dos resultados, foi possível determinar estatisticamente os valores críticos ótimos para cada espécie catiônica monitorada e no incremento do pH (Tabela 20). Conforme observado, confirmou-se que

em doses mais elevadas da CO ($> 6 \text{ g.L}^{-1}$) e com agitação média (84-95 rpm) foram obtidas respostas mais satisfatórias.

Particularmente, para o caso do íon Fe, não foi possível obter estatisticamente os parâmetros ideais de remoção pelo biomaterial. Esta consideração foi necessária em virtude da baixa predição do modelo, associada à tendência de confirmação da hipótese nula, ou seja, os fatores não foram estatisticamente significativos para a resposta. Assim, mesmo com dosagens muito baixas e em qualquer velocidade de agitação, foi possível obter a redução do íon Fe. Este aspecto, indica que a CO é um agente de tratamento eficiente na remoção deste contaminante.

A extrapolação dos resultados pelo sistema computacional ($>104\%$) também contribuiu para escolha de exclusão dos valores críticos para remoção do íon Fe. Este resultado foi semelhante ao encontrado por Núñez-Gómez et al. (2017). Possivelmente, a remoção do Fe pode estar fortemente associada à precipitação dos íons na forma de hidróxidos, devido à presença predominante do CaCO_3 na CO e a sua capacidade de neutralização do meio. De uma forma ampla, os resultados evidenciaram o potencial da CO como bioissorvente e como agente neutralizador da acidez do efluente.

Tabela 20 - Valores críticos de máxima eficiência de redução/remoção dos íons monitorados e para o aumento do pH.

Parâmetro	Variáveis independentes	
	Dose da casca de ovo (g.L^{-1})	Velocidade de agitação (rpm)
Fe	-	-
Al	6,59	95
pH	7,93	84

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Assim, com base nos resultados dos valores críticos dos parâmetros analisados, foi determinada as melhores condições de tratamento referentes a máxima eficiência obtida para a remoção do íon Al. Cabe destacar que este critério foi definido em virtude da prioridade de promover a remoção satisfatória dos íons, para garantir que o tratamento subsequente (i.e., tratamento complementar da AIDAM) obtenha um desempenho adequado. Por conseguinte, foi possível estimar que $6,59 \text{ g.L}^{-1}$ de casca de ovo e 95 rpm de agitação foram as melhores condições em termos de remoção simultânea dos íons analisados fornecidas pelo *software*. No entanto, considerando que o processo foi analisado em regime de batelada em escala laboratorial, e compreendendo os limites estabelecidos pelo equipamento (i.e., banho termostático), foi

determinada/fixada uma agitação um pouco superior ao estimado (100 rpm).

De maneira complementar, foram feitas simulações no *software Statistica 13.1 StatSoft* para avaliar os valores previstos no modelo aplicando as condições supracitadas; assim, as respostas foram satisfatórias, com percentuais de remoção estimados para o Al (100%) e Fe (91% - valor não fidedigno em decorrência da baixa predição ao modelo) favoráveis ao tratamento e com o incremento do pH (pH=6,3) muito próximo da neutralidade. Embora a máxima eficiência da redução da acidez do efluente seja obtida apenas em quantidades maiores da CO (>7 g.L⁻¹), o valor atingido por meio da simulação foi considerado adequado, em virtude do processo global de tratamento, que inclui uma nova adição do biomaterial para promover a remoção efetiva do íon Mn.

4.4.2 Planejamento fatorial 2² - Tratamento II da AIDAM

Este item teve como objetivo identificar as condições para a máxima eficiência de remoção do íon Mn pelo método do DCCR. Desta maneira, seguindo os mesmos critérios na análise anterior, o presente estudo foi subdividido em ensaios de otimização e análise estatística.

• Ensaios de otimização pelo método do DCCR – Tratamento II

Nesta etapa, os testes foram conduzidos utilizando a água pré-tratada nas melhores condições encontradas no planejamento fatorial referente ao tratamento direto da AIDAM (i.e., dose da CO=6,59 g.L⁻¹, velocidade de agitação=100 rpm e com um tempo de contato previamente fixado=720 min.). O tempo de contato para o tratamento II foi determinado em 2.880 min. com base nos resultados nos ensaios preliminares de tratamento. A determinação dos limites (i.e., superior, inferior e central), foi estabelecida considerando os resultados do estudo preliminar de tratamento. Desta forma, foi estabelecida uma dose mais elevada da CO e agitação mais vigorosa, afim de obter uma eficiência satisfatória de remoção do íon Mn. Os resultados demonstraram o mesmo perfil retratado por outros estudos (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017, 2018), referente a resistência de remoção do íon Mn utilizando biomateriais. Assim, mesmo reduzindo a competição por sítios ativos presentes no biossorvente, observou-se que a eficiência máxima de remoção atingida foi <60% (Tabela 21).

Tabela 21 - Resultados da matriz referente ao planejamento fatorial 2² para o tratamento complementar da AIDAM.

	Variáveis independentes				Variáveis dependentes	
	Códigos dos níveis		Valores correlatos		pH	Mn
	X ₁	X ₂	X ₁ (g.L ⁻¹)	X ₂ (rpm)		
Ensaio 1	-1	-1	15,00	150	7,8	41,67
Ensaio 2	-1	1	15,00	250	7,8	41,67
Ensaio 3	1	-1	25,00	150	7,9	50,00
Ensaio 4	1	1	25,00	250	7,9	58,33
Ensaio 5	-1,414	0	12,93	200	8,1	33,33
Ensaio 6	1,414	0	27,07	200	8,2	50,00
Ensaio 7	0	-1,414	20,00	129	7,7	50,00
Ensaio 8	0	1,414	20,00	271	8,6	58,33
Ensaio 9	0	0	20,00	200	8,1	33,33
Ensaio 10	0	0	20,00	200	8,3	41,67

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

• Análise estatística – Tratamento II

Os resultados para remoção do íon Mn apresentaram duas variáveis significativas ($p < 0,05$), a dose da CO na sua forma linear e a velocidade de agitação com coeficiente de regressão quadrático (Tabela 22).

Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção/ redução do íon Mn.

	Coefficiente	Efeito	Erro padrão	t (4) ^c	p ^d
Mn					
Dose de casca de ovo (L) ^a	Q ₁	12,14124	2,136477	5,68283	0,004733
Dose de casca de ovo (Q) ^b	Q ₁₂	4,16625	2,826293	1,47410	0,214464
Agitação (L)	Q ₂	5,02760	2,136477	2,35322	0,078240
Agitação (Q)	Q ₂₂	16,66625	2,826293	5,89686	0,004137
Dose de casca de ovo vs Agitação	Q ₁ vs. Q ₂	4,16500	3,021435	1,37848	0,240131

^aL: Linear; ^bQ: quadrático; ^ct: teste t-*student*; ^dvariáveis significativas $p < 0,05$.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

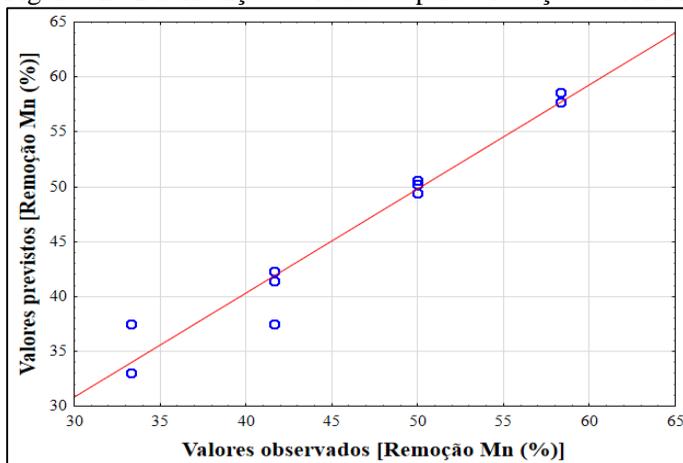
Assim, os efeitos positivos indicaram que as melhores respostas foram obtidas com doses da CO e agitação mais elevadas. A ANOVA,

por sua vez, demonstrou que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ confirmando que o modelo é válido para fins preditivos considerando um intervalo de confiança de 95% (Tabela 23). Neste parâmetro não foram necessários ajustes dentro da faixa avaliada. Desta forma, confirma que o modelo apresentou uma ótima representação dos dados experimentais.

O coeficiente de determinação (R^2) dos ensaios de otimização ($R^2=0,9499$ e ajuste= $0,8873$) evidenciou que apenas 5% da variação total não pode ser explicada pelo modelo. Este resultado se mostrou coerente com a análise de validação pela ANOVA, demonstrando que o modelo proposto foi considerado preditivo e válido dentro da significância de 0,05.

Adicionalmente, e de maneira complementar às análises anteriores, a representação gráfica dos resíduos demonstrou que os valores observados experimentalmente (i.e., referentes aos pontos) estão muito próximos dos valores previstos pelo modelo (i.e., evidenciada pela reta transversal), com pequenas variações positivas e negativas, distribuídas de maneira homogênea e na mesma proporção (Figura 32).

Figura 32 - Distribuição de resíduos para a redução do íon Mn.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 23 - Análise de variância para remoção/redução do íon Mn.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c
					Cal	Tab ^b	
Mn	Regressão	692,5671	5	138,513	15,17	6,26	<0,05
	Sedimentos	36,5163	4	9,1291			
	Falta de ajuste	1,7385	3				
	Erro puro	34,7778	1				
	Total ^d	729,0834	9				

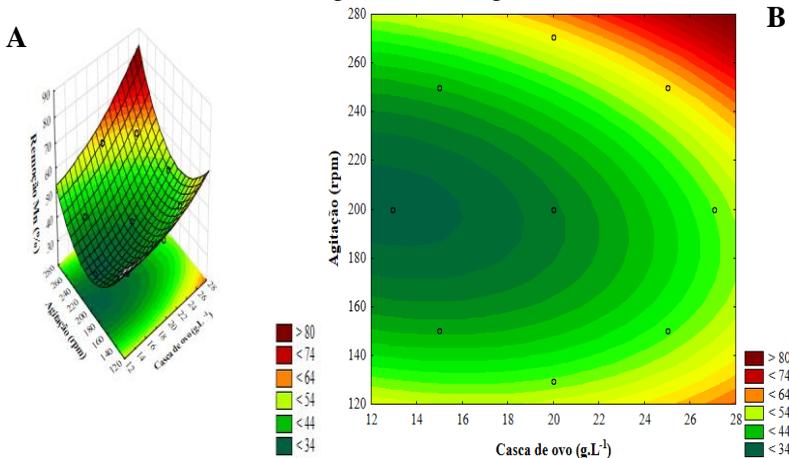
^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^cp: probabilidade; | ^do número total de tratamentos é dado pela relação $2^k + \text{réplica do ponto central} + 2.k$, assim, $2^2 + 1 + 2.2 = 9$ tratamentos; valor já disponibilizado pelo *software* e coerente com a base teórica.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A MSR para remoção do íon Mn apresentou uma região ascendente até os limites superiores das variáveis independentes, com a tendência ao máximo global (Figura 33). Assim, delimitada por um ponto estacionário mínimo, as curvas de contorno e de superfície de resposta, remeteram a máxima eficiência em doses elevadas da CO ($>25 \text{ g.L}^{-1}$) com agitações mais vigorosas ($>200 \text{ rpm}$). Estes resultados complementaram as análises anteriores confirmando que as variáveis exercem uma influência significativa, sob o ponto de vista processual e estatístico; dada a observância da forte interação das variáveis independentes sobre a resposta.

De uma maneira geral, estes resultados validaram hipótese retratada nos ensaios preliminares de tratamento sobre a influência da dose e da agitação na remoção do íon Mn. De fato, esta perspectiva, agora confirmada pelos estudos estatísticos, abre um novo horizonte frente ao potencial sinérgico dos fatores na remoção do íon pelo biomaterial, que possivelmente, pode estar associado ao processo de sorção.

Figura 33 - Resultados para remoção do Mn apresentados mediante a; A) curva de contorno; e a B) superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Conforme já mencionado, o valor crítico dos ensaios de otimização foi determinado por um ponto estacionário mínimo, em virtude da tendência ascendente a máxima eficiência nas regiões elevadas dos fatores. Este aspecto, evidenciado pela forma convexa da curva de

contorno, sugere as melhores respostas são obtidas mediante extrapolação das variáveis independentes. Assim, os valores críticos ideais de máxima eficiência encontrados estatisticamente foram de 28 g.L⁻¹ e agitação de 280 rpm (Tabela 24).

Tabela 24 - Valores de máxima eficiência na redução do Mn.

Parâmetro	Variáveis independentes	
	Valores críticos estatísticos	
	Dose da casca de ovo (g.L ⁻¹)	Velocidade de agitação (rpm)
Mn	28	280
	Valores reais adotados	
	25	250

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De fato, seria possível, devido a excelente predição ao modelo ($R^2 \sim 95\%$), simular no *software* valores ideais fora dos limites estudados. No entanto, por se tratar de uma modelagem matemática, que por sua vez não considera possíveis condições adversas, este valor não seria considerado fidedigno. Diante deste aspecto, é válido mencionar que essas possíveis disparidades ocorridas durante o processo de tratamento não são completamente descartadas. Por exemplo, agitações muito vigorosas podem acarretar no rompimento da estrutura química - especialmente das proteínas encontradas na matriz orgânica do biomaterial - favorecendo a liberação de íons e/ou substâncias para a fase aquosa. Por outra parte, geralmente, se a quantidade do biomaterial aumenta, a superfície específica também é elevada junto com os locais disponíveis para adsorção. No entanto, no presente estudo, verificou-se que a adição de doses maiores acarretou na agregação, sobreposição e superlotação de partículas, resultando em uma queda drástica da disponibilidade da área superficial e, conseqüentemente, da capacidade de sorção Mn. Em virtude destas considerações, optou-se utilizar os valores das variáveis dentro da faixa de estudo (Tabela 24), considerando que estes resultados apresentaram a máxima eficiência ($\sim 58\%$) dentro dos limites avaliados.

4.4.3 Conclusões preliminares – Planejamento experimental

Em síntese, os ensaios de otimização pelo método do DCCR foram fundamentais para o delineamento das condições ótimas de tratamento,

no que concerne a dose e a velocidade de agitação aplicadas. Assim, algumas considerações podem ser mencionadas previamente, estas:

- A análise estatística para remoção do íon Fe pelo biomaterial indicou uma fraca interação e influência dos fatores sobre a resposta, ou seja, não houveram variações estatisticamente significativas entre os grupos, indicando a adequabilidade da CO para a remoção do Fe, mesmo em doses e agitações baixas;
- A quantidade relativa do biomaterial assume um papel importante na remoção do íon Al e na redução da acidez do efluente, indicando que a eficiência do tratamento é maior quanto mais elevadas as doses aplicadas;
- No tratamento complementar da AIDAM para remoção do íon Mn, o modelo proposto foi considerado válido, apontando que os valores críticos de máxima eficiência são encontrados mediante extrapolação dos limites estabelecidos no estudo;
- Para o tratamento I, as condições ótimas encontradas foram de 6,59 g.L⁻¹ de casca de ovo e 95 rpm de agitação e; no tratamento II, o melhor desempenho foi alcançado com 28 g.L⁻¹ do biomaterial e 280 rpm de agitação.

4.5 ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE TRATAMENTO

Neste item apresentam-se os resultados referentes à análise isotérmica frente aos mecanismos de sorção/co-precipitação envolvidos na remoção dos íons metálicos Fe, Al e Mn. Esta abordagem foi desenvolvida de forma integrada, com o objetivo de avaliar de maneira sistêmica a influência/dependência da presença simultânea dos íons em solução, compreendendo desta forma, a interação química e os fatores que afetam a remoção das espécies catiônicas.

Assim, como o próprio nome sugere, a análise isotérmica foi submetida em condições análogas de temperatura ($T=25\pm 2^\circ\text{C}$). Para compreender a capacidade de sorção dos íons em calcita_(biogênica) da CO foram variadas as dosagens do biorresíduo com o propósito de correlacionar o efeito do aumento da quantidade relativa do biomaterial e, conseqüentemente, dos sítios ativos disponíveis para sorção, na remoção dos íons metálicos monitorados.

Para melhor compreensão dos resultados, este item foi subdividido em dois tópicos. O primeiro abordou sobre os possíveis mecanismos influenciadores do processo de sorção, por meio de modelos matemáticos

amplamente utilizados na literatura; o segundo ponto, direcionou para o comportamento e dinâmica dos íons de forma simultânea e isolada.

4.5.1 Mecanismo sortivo de remoção dos íons metálicos

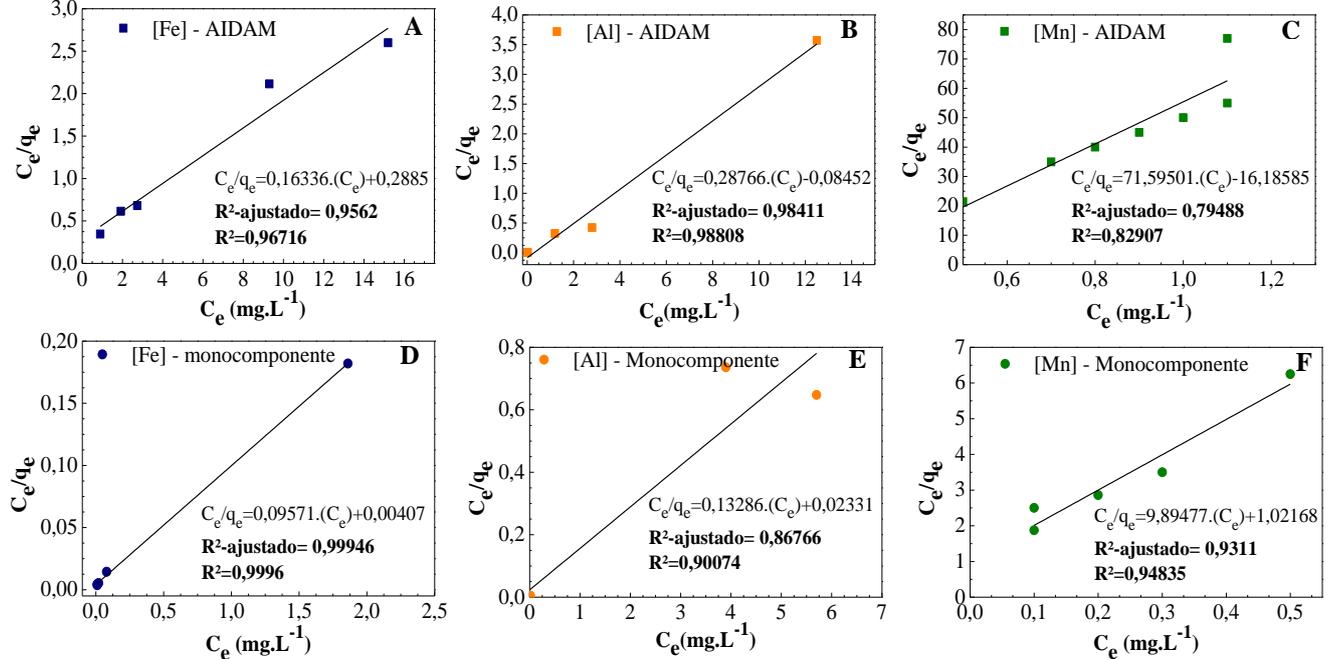
Os ensaios isotérmicos foram conduzidos com soluções sintéticas (SS) (i.e., SS referentes a sistemas monocomponentes), cujas concentrações foram semelhantes às obtidas nas coletas de água anteriores, e com a água do RS. Como já mencionado, existem inúmeros modelos matemáticos que propõem definir o mecanismo sortivo envolvido no processo de sorção. Assim, cada qual com sua teoria e especificidade, determina se a sorção é de ordem química ou física.

O modelo de Langmuir relaciona que a interação entre sorvente/sorvato é conduzida por meio de ligações mais fortes (quimissorção ou sorção química); o modelo de Freundlich, por sua vez, define que associação é dada através de forças eletrostáticas mais fracas (fisissorção ou sorção física). Cabe lembrar que esta análise de multi e monocomponente foi realizada em virtude da AIDAM apresentar uma composição variada de espécies químicas, e da dificuldade de ajuste aos modelos convencionais.

A validação do modelo de isoterma foi seguida por meio do coeficiente de determinação ajustado (R^2 -ajustado) e não ajustado (R^2) aos dados experimentais.

Pelos resultados encontrados, percebeu-se que o modelo de Langmuir foi que apresentou os melhores ajustes em todas as espécies metálicas analisadas, com R^2 entre 0,901 e 0,999, conforme ilustrado na Figura 34. Na sorção química, assume-se que a adsorção ocorre em monocamada e que a interação nas interfaces sólido/líquido é formada por ligações covalentes mais fortes, sendo considerado, desta forma, um processo irreversível.

Figura 34 – Modelos isotérmicos de Langmuir; A) Fe-AIDAM; B) Al-AIDAM; C) Mn-AIDAM; D) Fe-SS; E) Al-SS; F) Mn-SS.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

No entanto, apenas partir do pressuposto do valor do R^2 para validação do modelo pode resultar em erros na interpretação dos dados experimentais. Para não propagar estes efeitos negativos, é imprescindível a análise global dos parâmetros isotérmicos, conforme apresentados nas Tabelas 25 e 26.

Os resultados obtidos para o íon Fe revelaram que o modelo apresentou um ajuste um pouco mais baixo no efluente da AIDAM (R^2 -ajustado=0,956 e $R^2=0,967$) quando comparado com a solução sintética preparada com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (R^2 -ajustado=0,999 e $R^2=0,999$). Esta disparidade já era esperada, partindo da premissa que o modelo matemático dificilmente se ajusta aos dados experimentais com multicomponentes. A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) do íon pela calcita_(biogênica) foi considerada baixa tanto em AIDAM ($q_{\text{máx}}=6,121 \text{ mgFe.g casca de ovo}^{-1}$) como em SS ($q_{\text{máx}}=10,448 \text{ mgFe.g casca de ovo}^{-1}$). Em contrapartida, os valores encontrados no coeficiente de Langmuir (K_L), revelaram que o grau de afinidade entre sorvente/sorvado foi elevado na SS e mais baixo em AIDAM. Assim, acredita-se que a presença simultânea de outros íons metálicos interfere substancialmente para a sorção do íon em CO, reafirmado pela diferença da capacidade de sorção ($q_{\text{máx}}$) na SS e AIDAM. Os resultados entre 0,061 e 0,002 do fator de separação (R_L) apontaram que a isoterma é favorável, indicando que o soluto prefere a fase sólida à líquida. De uma forma geral, correlacionado com as análises anteriores na cinética química, presume-se que a sorção química pode ter influenciado no processo de remoção do íon. Este aspecto, pode ser apontado pelos ajustes ótimos (R^2) obtidos pelos modelos isotérmicos e cinéticos. No entanto, a baixa capacidade de sorção e o elevado potencial da calcita_(biogênica) em promover o aumento do pH, sugere que além da sorção, a precipitação do íon como hidróxido pode também estar associado a remoção do íon Fe. Desta forma, acredita-se que nos estágios iniciais, após a remoção do Al^{3+} e antes do pH de precipitação do cátion ser atingido, o íon Fe tem sua redução via sorção. Por conseguinte, o íon é completamente removido da fase aquosa via precipitação como hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ e/ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

No caso do íon Al, os resultados denotaram uma consideração importante acerca do método de linear de isotermas. Primeiramente, é válido ressaltar que nos modelos de regressão linear são obtidos os coeficientes angular (inclinação) e linear (intercepto). Assim, no modelo linearizado de Langmuir, é possível calcular através destes os dados de $q_{\text{máx}}$ e o valor de K_L . Diante deste aspecto, verificou-se que, embora o ajuste tenha sido favorável (R^2 -ajustado=0,984 e $R^2=0,988$) em testes com AIDAM - considerando uma solução complexa de multicomponentes – a

regressão linear apresentou um intercepto negativo. O valor de K_L , ou constante de adsorção de Langmuir, relaciona a energia livre de adsorção, associada ao grau de afinidade do sorvato pela superfície do sorvente, dado em $L \cdot mg^{-1}$ (ZHENG et al., 2007). Desta forma, sob o ponto de vista físico, é inaceitável obter valores negativos para esta constante. Uma hipótese válida para este desvio pode ser fundamentada pela baixa capacidade de ajuste dos modelos em soluções que incluem a competitividade entre sorvatos por sítios ativos de sorção. Diante do exposto, ficou evidente que o modelo de sorção do Al em AIDAM não possui validade, pois não representa os dados experimentais. Assim, os valores do $q_{máx}$ e dos demais parâmetros calculados pelo modelo, foram desconsiderados por não serem fidedignos. Em SS, os baixos valores dos coeficientes (R^2 -ajustado=0,868 e $R^2=0,901$) revelaram que modelo não é adequado para descrever o processo. De forma ampla, foi possível presumir que o mecanismo dominante de remoção do Al^{3+} é a precipitação química. Esta suposição pode ser fundamentada pela baixa capacidade de sorção encontrada no modelo em SS ($q_{máx}= 7,527 \text{ mgAl} \cdot g \text{ casca de ovo}^{-1}$), e ressaltada pela capacidade da calcita_(biogênica) da CO em promover o acréscimo do pH, que atinge o de precipitação da espécie catiônica ($pH > 5$).

Assim, no caso do íon Mn, os resultados utilizando o efluente pré-tratado, foram semelhantes aos obtidos pelo Al-AIDAM, denotando um valor de $K_L < 0$. Por conseguinte, os valores dos coeficientes indicaram que o modelo não é válido para fins preditivos (R^2 -ajustado=0,795 e $R^2=0,829$). Diante deste aspecto, acredita-se que mesmo com a remoção prévia dos íons Fe e Al pelo tratamento I, outros componentes e/ou substâncias não monitoradas neste estudo podem interferir e/ou inibir a remoção do íon Mn pela CO. No caso da SS, os resultados demonstraram uma predição favorável ao modelo (R^2 -ajustado=0,931 e $R^2=0,948$); embora, acredita-se que resultados mais contundentes seriam obtidos em concentrações iniciais maiores do íon. Adicionalmente, verificou-se a remoção completa do Mn antes do pH de precipitação do cátion, diferindo, desta forma, dos resultados retratados com a AIDAM. Assim, outro aspecto que fomenta a hipótese da influência do mecanismo de sorção, é dada pela ausência de outros íons na solução monoelementar, eximindo a co-precipitação do íon com Fe, como sugere no efluente da AIDAM.

O parâmetro de equilíbrio ou fator de separação ($R_L=0,10$) indicou que a isoterma é favorável, admitindo que o sorvato prefere a superfície do sólido à fase líquida.

Uma análise mais crítica acerca da remoção e interação do Mn em calcita deve ser realizada, principalmente, em virtude da baixa capacidade de sorção encontrada ($q_{\text{máx}}=0,101 \text{ mgMn.g casca de ovo}^{-1}$) e devido a elevada afinidade entre sorvente/ sorvato determinada neste estudo ($K_L=9,639 \text{ L.mg}^{-1}$). Desta forma, generalidades sobre a sorção do Mn^{2+} em calcita devem ser expressas, afim de compreender o processo de remoção do íon em superfícies carbonatadas. Primeiramente, é importante partir do pressuposto que a oxidação do Mn^{2+} é um processo relativamente lento e que a rodocrosita (ou *rhodochrosite* – MnCO_3) apresenta baixa solubilidade ($2,60\pm 0,07 \times 10^{-11}$ à $T=25^\circ\text{C}$) (JOHNSON, 1982). A evidencia mais direta da rápida adsorção inicial e a subsequente nucleação e precipitação do íon na superfície da calcita, foi abordada por McBride (1979). De acordo com o autor supracitado, a relação entre sorvente/sorvato não obedece uma relação linear, sendo que a sorção do Mn^{2+} é relativamente balanceada pela liberação do Ca^{2+} , embora esta liberação não seja resultado de um deslocamento direto; desta forma, a reação de equilíbrio pode ser descrita como **(Equação (38))** (FRANKLIN; MORSE, 1982; MCBRIDE, 1979):



Diante deste aspecto, a quimissorção do Mn^{2+} na superfície do CaCO_3 diminui a solubilidade do íon abaixo do nível esperado de precipitação do MnCO_3 (MCBRIDE, 1979, 1980). Em outras palavras, indica que o Mn^{2+} é fortemente adsorvido pela calcita em concentrações abaixo do requerido pelo controle de solubilidade do MnCO_3 (FRANKLIN; MORSE, 1982). Após a saturação dos sítios disponíveis para sorção, ocorre a nucleação nas superfícies do CaCO_3 , seguida pela lenta, mas constante, precipitação do Mn em MnCO_3 (MCBRIDE, 1979). Zavarin e Doner (1999) complementaram este aspecto ao afirmar que o raio iônico do Mn^{2+} ($\sim 0,80 \text{ \AA}$) é similar ao do Ca^{2+} ($\sim 1,00 \text{ \AA}$) e que a estrutura do MnCO_3 é semelhante ao da calcita. Desta forma, a sorção possivelmente está associada a transferência/substituição do Mn^{2+} pelo Ca^{2+} (presente na calcita), ou seja, a mecanismos de troca iônica.

De uma maneira geral, diversos estudos associam a troca iônica como mecanismo de remoção de íons metálicos pela calcita(biogênica) da CO (FLORES-CANO et al., 2013; MITTAL et al., 2016; ZHENG et al., 2007). Sabe-se que na troca iônica (*ion exchange*) o sorvente possui uma capacidade total fixa e apenas troca solutos enquanto conserva a carga (LEVAN; CARTA, 2007).

Tabela 25 - Parâmetros isotérmicos de regressão linear do efluente da AIDAM.

Modelo	Parâmetros isotérmicos	AIDAM		
		Ferro	Alumínio	Manganês
Linear	Equação linear	$q_e = 0,1947(C_e) + 2,8293$	$q_e = 0,0515(C_e) + 3,52$	$q_e = -0,0086(C_e) + 0,0272$
	R ²	0,893	0,0237	0,512
	k _d (L.g ⁻¹) ^a	0,194	0,051	-0,0086
Langmuir	Equação linear	$C_e/q_e = 0,1633(C_e) + 0,288$	$C_e/q_e = 0,2876(C_e) - 0,08452$	$C_e/q_e = 71,5950(C_e) - 16,185$
	R²-ajustado^b	0,956	0,984	0,79488
	R^{2c}	0,967	0,988	0,82907
	q _{máx} (mg.g ⁻¹) ^d	6,121	-	-
	K _L (L.mg ⁻¹) ^e	0,566	-	-
	R _L (adm.) ^f	0,0616	-	-
Freundlich	Equação linear	$\log(q_e) = 0,259(\log C_e) + 0,4383$	$\log(q_e) = 0,105(\log C_e) + 0,5756$	$\log(q_e) = 0,3501(\log C_e) - 1,7361$
	R ²	0,921	0,560	0,449
	n ^g	3,8505	9,524	0,0184
	K _F (L.g ⁻¹) ^h	2,743	3,764	-2,267

*Em destaque o modelo matemático de adsorção deste estudo.

Onde: ^aconstante de distribuição do sorvente; | ^bCoefficiente de determinação ajustado aos dados experimentais, considerando o número de preditores; | ^ccoeficiente de determinação convencional; | ^dcapacidade máxima de adsorção; | ^econstante de adsorção no equilíbrio; | ^ffator de separação; | ^gconstante experimental de Freundlich; | ^hconstante experimental de Freundlich;

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 26 - Parâmetros isotérmicos de regressão linear do efluente da solução sintética.

Modelo	Parâmetros isotérmicos	Solução sintética monocomponente		
		Ferro	Alumínio	Manganês
Linear	Equação linear	$q_e = 3,811(C_e) + 3,44$	$q_e = 0,9822(C_e) + 2,498$	$q_e = 0,09(C_e) + 0,0442$
	R ²	0,873	0,8953	0,6309
	k _d (L.g ⁻¹) ^a	3,81	0,98	0,09
Langmuir	Equação linear	$C_e/q_e = 0,09571(C_e) + 0,00407$	$C_e/q_e = 0,13286(C_e) + 0,02331$	$C_e/q_e = 9,89477(C_e) + 1,0216$
	R²-ajustado^b	0,999	0,868	0,931
	R^{2c}	0,999	0,901	0,948
	q _{máx} (mg.g ⁻¹) ^d	10,448	7,527	0,102
	K _L (L.mg ⁻¹) ^e	23,515	5,699	9,639
	R _L (adm.) ^f	0,00191	0,0119	0,1033
Freundlich	Equação linear	$\log(q_e) = 0,266(\log C_e) + 0,9707$	$\log(q_e) = 0,164(\log C_e) + 0,726$	$\log(q_e) = 0,394(\log C_e) - 0,9201$
	R ²	0,941	0,783	0,7695
	n ^g	3,757	5,329	0,1201
	K _F (L.g ⁻¹) ^h	9,347	6,086	2,536

* Em destaque o modelo matemático de adsorção deste estudo.

Onde: ^aconstante de distribuição do sorvente; | ^bCoefficiente de determinação ajustado aos dados experimentais, considerando o número de preditores; | ^ccoeficiente de determinação convencional; | ^dcapacidade máxima de adsorção; | ^econstante de adsorção no equilíbrio; | ^ffator de separação; | ^gconstante experimental de Freundlich; | ^hconstante experimental de Freundlich;

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De fato, os resultados foram coerentes com o retratado e suposto pela literatura, não descartando a hipótese formulada de troca iônica entre os cátions Mn^{2+} e Ca^{2+} , presentes em solução e na estrutura da CO, respectivamente. As capacidades de sorção encontradas no presente estudos não foram muito elevadas. Embora, estes resultados não foram considerados discrepantes quando comparados com a capacidade de sorção utilizando a CO e outros materiais residuais sorventes; sendo que em alguns casos, o $q_{máx}$ foi até superior (Quadro 10). Igualmente, percebeu-se que a remoção do íon Mn é complexa e difícil, evidenciada pelas baixas capacidade de sorção reportadas.

Quadro 10 - Estudos isotérmicos comparativos realizados com materiais residuais - Em destaque os íons metálicos monitorados neste estudo.

Biossorvente	Espécie metálica	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Modelo matemático	R ²	Referência
Casca de ovo <i>in natura</i>	Fe ³⁺	7,413	Langmuir	0,997	(YEDDOU; BENSMAILI, 2007)
Zeólita natural (clinoptilolite)	Fe ³⁺	1,116	Langmuir	0,998	(SHAVANDI et al., 2012)
Casca de ovo <i>in natura</i>^a	Fe²⁺	10,448	Langmuir	0,999	Este estudo
Concha de ostra <i>in natura</i>	Fe ²⁺	38,46	Langmuir	0,912	(GIMENEZ, 2017)
Casca de camarão - Sistema de fluxo contínuo	Fe ²⁺	17,43	Freundlich	0,999	(NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019)
Casca de ovo <i>in natura</i>^b	Mn²⁺	0,101	Langmuir	0,948	Este estudo
Zeólita natural (clinoptilolite)	Mn ²⁺	0,076	Langmuir	0,998	(SHAVANDI et al., 2012)
Quitina desmineralizada (ChitoRem® SC-20 -casca de caranguejo)	Mn ²⁺	0,446	Langmuir	0,998	(ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2010)
Casca de camarão - Sistema de fluxo contínuo	Mn ²⁺	3,87	Freundlich	0,983	(NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2019)

Continua.

Conclusão.

Biossorvente	Espécie metálica	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	Modelo matemático	R ²	Referência
Zeólita natural (clinoptilolite)	Zn ²⁺	0,015	Langmuir	0,999	(SHAVANDI et al., 2012)
Casca de ovo <i>in natura</i>	Ca ²⁺	3,75	Langmuir	-	(FLORESCANO et al., 2013)
Casca de ovo <i>in natura</i>	Zn ²⁺	0,8	Langmuir	0,993	(ROTIMI; OKEOGHENE, 2014)
Casca de ovo <i>in natura</i>	Ni ²⁺	0,9	Langmuir	0,99	
Cascas de cacau	Pb ²⁺	6,23	Langmuir	0,910	(ROTIMI; OKEOGHENE, 2014)

^{a, b} Resultados referentes aos ensaios realizados com a solução sintética de monocomponente.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.5.2 Influência e interação entre os íons metálicos

O método de interpretação dos dados experimentais proposto por Mohan e Chander (2001), que relaciona a capacidade de adsorção em multicomponentes ($q_{\text{máx}}^{\text{mix}}$) e monocomponente ($q_{\text{máx}}^0$), também foi abordado no presente estudo. A interpretação dos dados com base nesta metodologia permite compreender a interação entre os componentes, além de proporcionar o conhecimento da competição entre os íons metálicos por sítios ativos presentes no sorvente. Assim, o método do efeito da interação iônica reduz as limitações impostas pelos modelos, que muitas vezes não conseguem refletir com clareza os dados experimentais, em decorrência da mistura complexa de componentes. Diante do exposto, cabe lembrar que a análise propõe que: quando $q^{\text{mix}}/q^0 > 1$ a adsorção é favorecida pela presença de íons metálicos; $q^{\text{mix}}/q^0 = 1$ não existe interação entre as espécies adsorvidas e; $q^{\text{mix}}/q^0 < 1$ a adsorção de um componente é suprimida/inibida pela presença de outros íons metálicos (MOHAN; CHANDER, 2001; MOHAN; SINGH, 2002). Desta forma, o $q_{\text{máx}}^{\text{mix}}$ está relacionado com o efluente da AIDAM e o $q_{\text{máx}}^0$ com a solução sintética de monocomponente. Para compreender melhor esta relação, também foram comparadas as análises com a solução sintética de monocomponente ($SS_{\text{(mono)}}$) e com a solução sintética de

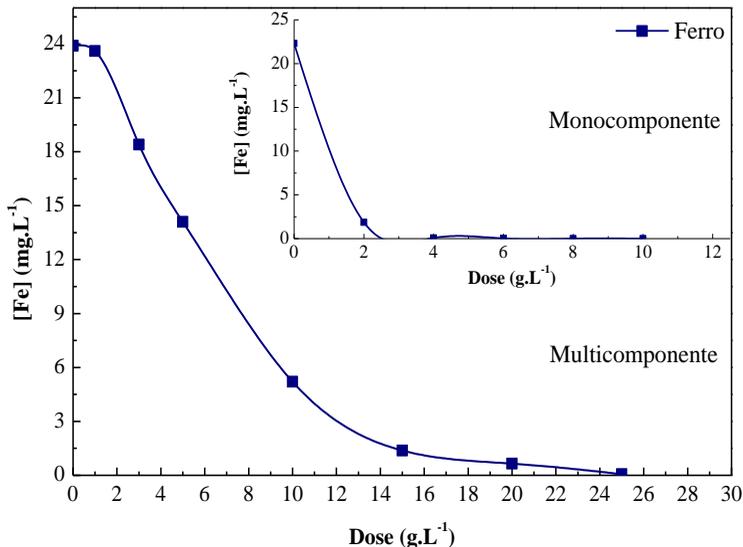
multicomponentes ($SS_{(multi)}$), sendo que esta última consistiu na presença simultânea do Fe, Al e do Mn.

No caso do íon Fe, a relação apresenta uma ordem $q_{m\acute{a}x}^{mix}/q_{m\acute{a}x}^0 < 1$, ao qual indica que a adsorção do Fe é inibida pela presença de outros íons metálicos. Portanto, este resultado está em conformidade com as análises realizadas no estudo cinético, que apontaram que a remoção do Fe inicia apenas quando a concentração inicial do Al é reduzida. Assim, conforme ilustrado na Figura 35, acredita-se que o íon Fe tem sua remoção fortemente influenciada pela presença de outros íons metálicos. Esta suposição pode ser fundamentada pelo rápido declínio da concentração inicial do íon em $SS_{(mono)}$ em dosagens mais baixas do biomaterial, e com o tempo de contato reduzido. Em $SS_{(mono)}$ com apenas 2 g.L^{-1} do biorresíduo a concentração inicial do íon teve um decréscimo considerável com um percentual de remoção $\sim 92\%$; em contrapartida, resultados semelhantes com a $SS_{(multi)}$ foram obtidos apenas com 20 g.L^{-1} de CO, mesmo com um tempo de contato superior.

Em suma, com base nos estudos realizados, presume-se que ambos os mecanismos, de sorção e precipitação superficial, podem estar envolvidos no processo de remoção do íon pela calcita_(biogênica) da CO. Possivelmente, nos estágios iniciais do tratamento, a sorção atue na redução da concentração inicial do íon, seguida pela lenta e constante precipitação do cátion na forma de hidróxido. Este último processo, o de precipitação, é possível afirmar pela presença característica do precipitado férrico, de cor laranja.

No entanto, como já mencionado, não foi possível - nas condições de teste - determinar o início e o término de cada etapa. De maneira complementar a esta observação, é importante considerar que os ensaios foram realizados em condições ambientais normais, ou seja, com na presença de oxigênio do ambiente, temperatura e pressão constantes, fatores estes favoráveis a oxidação do Fe. No entanto, acredita-se que caso o mecanismo de sorção atue na remoção do íon, este é caracterizado por ligações fortes entre sorvente/sorvato, em monocamada, típico da quimissorção, sendo que o processo é influenciado/inibido pela presença de outros íons metálicos.

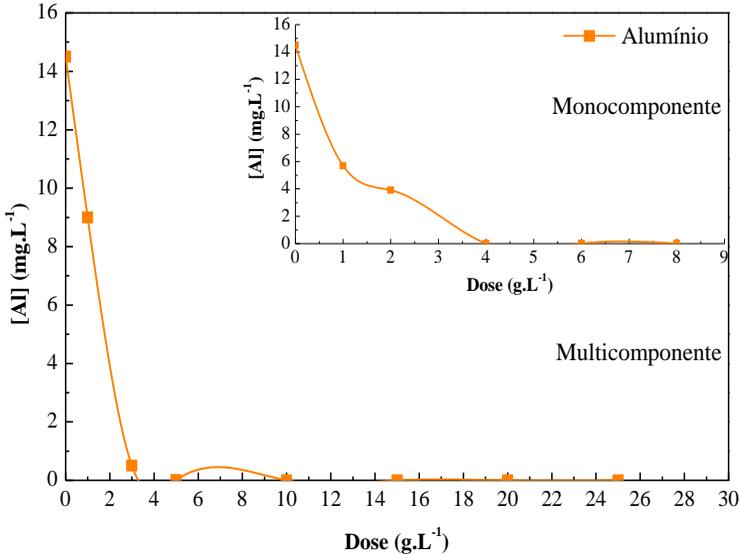
Figura 35 - Análise comparativa da influência e interação do íon Fe nas condições de $SS_{(multi)}$ velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; $SS_{(mono)}$ – velocidade de agitação=100 rpm e tempo de contato=45 min; ambos em $T=25\pm 2^{\circ}C$.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Nos ensaios realizados com o Al, não foi possível determinar o efeito de interação entre $q_{m\acute{a}x}^{mix}/q_{m\acute{a}x}^0$ em virtude dos modelos não representarem dinâmica do processo de remoção do íon pela calcita_(biogênica) da CO. A efetiva redução da concentração inicial do cátion, reforça a suposição em torno da precipitação química como mecanismo influenciador do processo (Figura 36). De acordo com o relato descrito nos estudos cinéticos, possivelmente a sorção estaria associada aos primeiros 15 min. de tratamento. Desta forma, não foi possível afirmar, nas condições estabelecidas nos ensaios, a participação direta do mecanismo de sorção; em decorrência, da redução abrupta da concentração inicial do íon correlacionado com o aumento do pH muito próximo ao de precipitação. Por conseguinte, a hipótese formulada sobre a dominância da precipitação química, pode também ser respalda pela falta de adequação e ajuste aos modelos matemáticos estudados tanto em AIDAM como em SS_{mono} .

Figura 36 - Análise comparativa da influência e interação do íon Al nas condições de $SS_{(multi)}$ velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; $SS_{(mono)}$ – velocidade de agitação=100 rpm e tempo de contato=10 min; ambos em $T=25\pm 2^{\circ}C$.

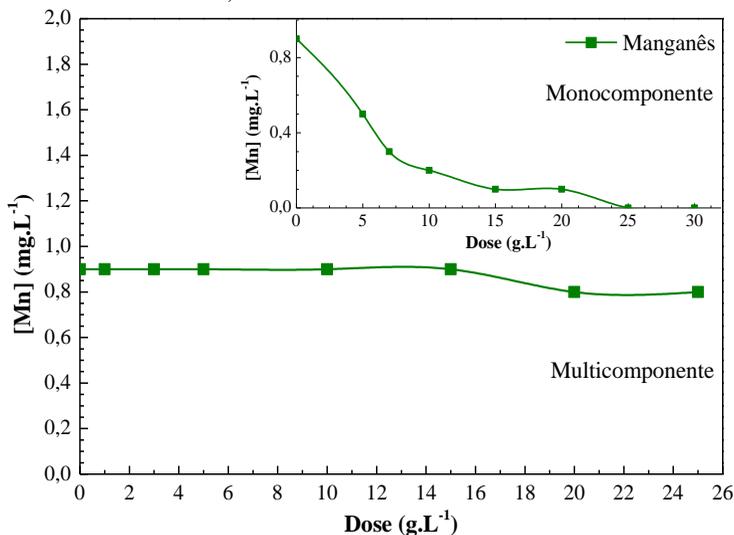


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

No caso do íon Mn, assim como nos ensaios para o íon Al, não foi possível determinar a relação $q_{m\acute{a}x}^{mix}/q_{m\acute{a}x}^0$ em consequência da falta de ajuste do modelo da AIDAM. Embora o ajuste ao modelo não tenha apresentado um aspecto favorável, por outro lado, estes resultados permitiram uma análise interessante acerca dos sistemas de tratamento. Possivelmente, no tratamento direto da AIDAM ou tratamento I, a remoção do íon Mn é desfavorecida pela presença de outros íons metálicos e/ou em decorrência da lenta e gradual precipitação do íon férrico, que inibe o contato entre sorvato/sorvente. Na segunda etapa do tratamento, após a remoção dos íons Fe e Al, acredita-se que outros íons metálicos e/ou substâncias não completamente removidas no tratamento I, e supostamente com raio iônico maior ou semelhante ao do Mn, podem afetar a troca iônica dos íons Mn^{2+} pelo Ca^{2+} presente na superfície da calcita_(biogênica) da CO. Este aspecto pode ser evidenciado pela dificuldade do modelo de Langmuir de estimar os dados experimentais, resultado este típico de um processo envolvendo competição entre íons metálicos. Outra

vertente que reforça esta suposição, está na remoção completa do íon pela $SS_{(mono)}$ antes de atingir o pH de precipitação - anterior a formação do $MnCO_3$ -; ou seja, quando íon está sozinho em solução, não ocorre restrições na redução da sua concentração. Os resultados da análise comparativa entre $SS_{(multi)}$ e SS_{mono} , fortaleceram esta proposição, conforme ilustrado na Figura 37. Diante deste aspecto, verificou-se a remoção completa do Mn em SS_{mono} com 25 g.L^{-1} de biomaterial (com $pH=8,2$). Em contraste, na presença simultânea dos íons Fe e Al ($SS_{(multi)}$), o percentual de remoção total não ultrapassou 11%.

Figura 37 - Análise comparativa da influência e interação do íon Mn nas condições de $SS_{(multi)}$ velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min e; $SS_{(mono)}$ – velocidade de agitação=250 rpm e tempo de contato=360 min; ambos em $T=25\pm 2^\circ\text{C}$.

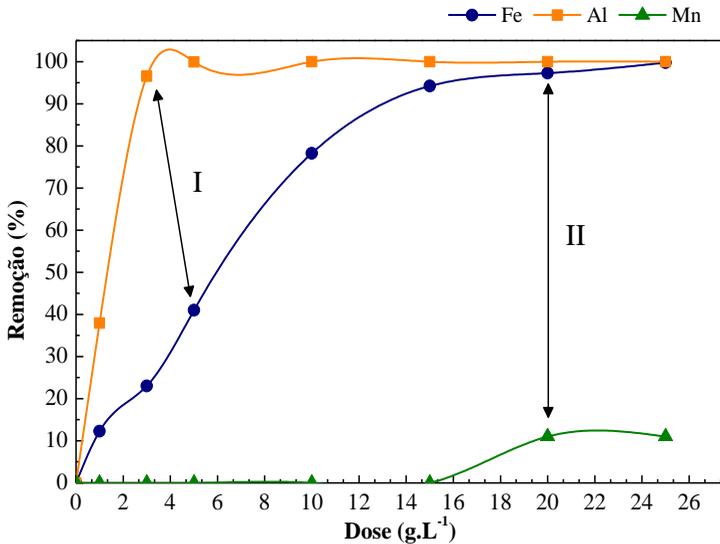


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De maneira complementar, foi realizada uma análise em função da dose/remoção dos íons Fe, Al e Mn utilizando a $SS_{(multi)}$ (Figura 38). Assim, verificou-se que a redução da concentração do Fe seguiu os mesmos padrões previstos em todos os estudos anteriores. Desta forma, o percentual de remoção do Fe com a presença do Al foi de apenas ~40%; enquanto após a remoção do Al em solução, houve um aumento substancial de ~80% (Figura 38 – destaque I). Este resultado corroborou

com a análise do efeito de interação proposto por Mohan e Chander, (2001). De fato, a presença simultânea de outros íons metálicos pareceu inibir a redução da concentração do íon Fe em solução.

Figura 38 - Análise comparativa da relação influência/dependência dos íons Fe, Al e Mn na remoção das espécies catiônicas, com $SS_{(multi)}$, nas condições de agitação=250 rpm e tempo de contato=120 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

No caso do íon Mn, a redução da concentração do íon também foi limitada pela presença simultânea dos íons Fe e Al. Assim, após a remoção completa dos íons Fe e Al na $SS_{(multi)}$, percebeu-se um ínfimo decréscimo da concentração do Mn (Figura 38 – destaque II). De uma maneira geral, acredita-se que a complexa remoção do Mn é desfavorecida pela presença de outros íons e/ou substâncias não removidas no tratamento I. A eficiência alcançada nos ensaios com a AIDAM, no tratamento complementar, denotou uma concentração máxima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Em contrapartida, em $SS_{(mono)}$ a remoção foi completa com a mesma dose de biorresíduo (i.e., 25 g.L^{-1}) aplicada no tratamento II. Cabe enfatizar que, em todos os ensaios com $SS_{(mono)}$, $SS_{(multi)}$ e AIDAM, não foi atingido o pH de precipitação do Mn.

Nas condições de teste, acredita-se que a presença de outros íons em solução afeta o desempenho do processo de tratamento, especialmente, do Mn que, possivelmente, tem sua redução controlada pelo mecanismo de troca iônica. É necessário ressaltar a falta de estudos semelhantes de isotermas de multicomponentes utilizando o efluente da AIDAM, para uma análise comparativa mais conclusiva.

4.5.3 Conclusões preliminares – Estudos isotérmicos

Este estudo foi considerado primordial para compreensão dos mecanismos controladores do processo de tratamento pela calcita_(biogênica) da CO. Desta forma, algumas considerações prévias podem ser ressaltadas, entre essas:

- Acredita-se que a remoção do íon Fe, nas condições testadas, é dada via sorção e precipitação superficial ($\text{Fe}^{3+} \downarrow$ - pH ~3,5 e $\text{Fe}^{2+} \downarrow$ - pH ~8,5). Assim, constatou-se, inclusive, que a presença de outros íons, sobretudo do Al, inibe/afeta a remoção do Fe na solução;
- Possivelmente, o mecanismo controlador e dominante do processo de remoção do íon Al é a precipitação química como hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$. Em virtude do declínio da sua concentração inicial, presume-se que o carbonato de cálcio presente na CO, responsável pelo incremento do pH, favorece a remoção do íon por meio da precipitação;
- No entanto, no caso do íon Mn, suponha-se que o mecanismo principal seja a sorção química. Os resultados corroboraram com o reportado na literatura, sendo que desta forma, acredita-se na possibilidade de troca iônica do íon Mn^{2+} pelo Ca^{2+} presente na superfície da calcita_(biogênica), evidenciada pela elevada afinidade entre sorvente/sorvato obtida neste estudo; provavelmente, após esta etapa, ocorre a nucleação seguida pela lenta e constante precipitação do cátion. Partindo deste pressuposto, não descarta-se a possibilidade de uma posterior presença do mecanismo de precipitação como $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$. Esta suposição foi considerada na literatura nos estudos de McBride (1979) sobre a relação entre o Mn^{2+} e a superfície da calcita, e em outros estudos que também retrataram a troca iônica como mecanismo influenciador do processo de remoção em CO;
- O modelo isotérmico de Langmuir foi o que apresentou os melhores ajustes, indicando que o mecanismo de sorção é formado por ligações fortes entre sorvente/sorvato, em monocamada.

4.6 ESTUDOS CINÉTICOS DE TRATAMENTO

Este item apresenta a análise da cinética química que teve como objetivo encontrar o tempo ótimo de tratamento da água do RS. Assim, com os valores ideais da dose da CO e da velocidade de agitação para cada tratamento obtidos mediante o planejamento experimental completo, DCCR (2²), foi possível verificar a influência deste parâmetro no âmbito global do processo. Este estudo possibilitou também a compreensão sobre possíveis mecanismos atuantes no processo de remoção/redução da acidez e dos íons metálicos de análise.

4.6.1 Análise cinética – Tratamento I da AIDAM

É importante lembrar que nesta análise foi utilizada uma dose menor do biossorvente (4 g.L^{-1}) com relação ao valor ideal encontrado no planejamento experimental, pois a remoção dos íons, como confirmado, não ocorre de forma concomitante.

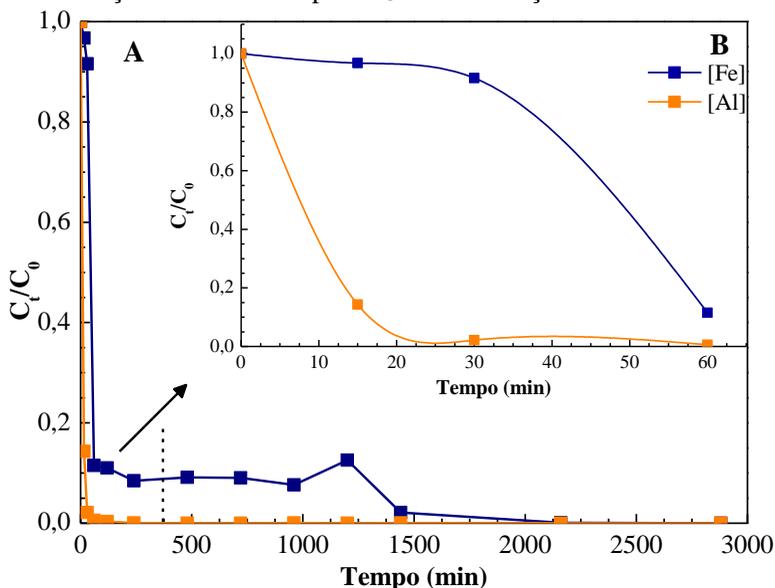
De maneira integrada, foi possível constatar a influência da presença simultânea dos íons metálicos na redução da concentração dos mesmos na fase aquosa (Figura 39). Este detalhe pode ser evidenciado pela queda abrupta da concentração do íon Al nos primeiros 30 min., sendo que apenas após este período, o íon Fe começa a ter sua remoção/redução mais acentuada (Figura 39B).

A remoção dos íons metálicos pela calcita_(biogênica) pode estar associada à dois mecanismos distintos e bem definidos, cada qual com a sua particularidade específica. Para compreender melhor esta relação, é necessário enfatizar que muitos materiais carbonatados apresentam um elevado potencial de remoção de poluentes via sorção e precipitação. Assim, de acordo com McBride (1980), a rápida redução da concentração inicial da espécie metálica pela calcita pode estar atrelada ao mecanismo de quimissorção, enquanto a precipitação superficial e/ou co-precipitação ocorre de forma mais lenta e gradual.

Diante deste aspecto, é possível atribuir esta rápida taxa de sorção inicial pela calcita em virtude da presença de sítios ativos disponíveis na superfície do material.

Figura 39 - Variação da concentração dos íons Fe e Al nas condições do tratamento, tais como: – Dose: 4 g.L^{-1} ; velocidade de agitação: 100 rpm;

temperatura: $25\pm 2^\circ\text{C}$ e; tempo de contato total de A) 2.880 min. Detalhe da variação temporal; B) 60 min. de tratamento. Onde, C_t representa a concentração do íon no tempo e C_0 a concentração inicial do íon.



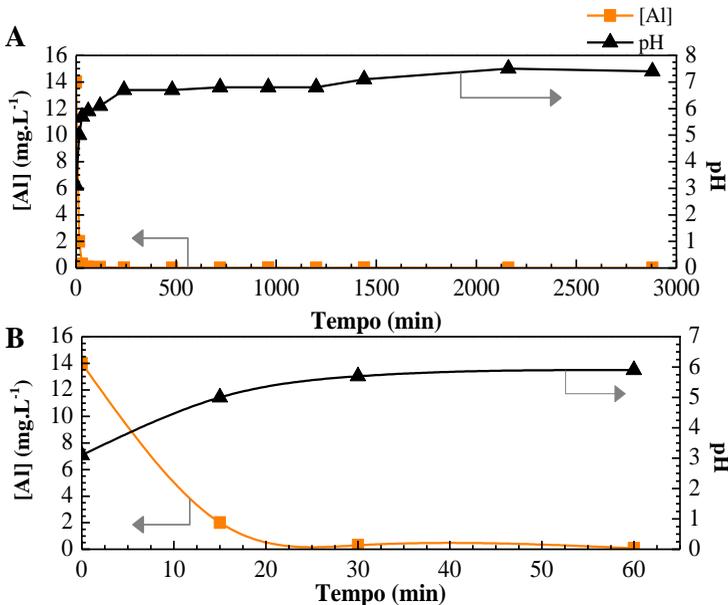
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De fato, conforme os resultados apresentados na Figura 39, verifica-se que o íon Al possui uma afinidade maior pela superfície da CO comparado com Fe. Assim, com base na análise detalhada de cada uma das espécies metálicas em função do pH, foi possível associar a influência destes dois mecanismos na remoção dos íons; embora não seja viável presumir com exatidão o tempo de início e término de cada um dos processos.

No caso do íon Al, estes mecanismos atuaram de forma quase simultânea com uma pequena lacuna de tempo entre os processos (Figura 40). Acredita-se, com base no pH de precipitação teórico do íon (pH entre 5 e 9) e no valor encontrado experimentalmente, que nos primeiros $t=15$ min. antes da elevação do pH, o mecanismo tenha sido de sorção. Após este período, possivelmente a precipitação, co-precipitação e/ou a coexistência de outros mecanismos atuando de maneira concomitante poderiam ser responsáveis pela remoção do íon. A hipótese acerca da atuação do processo de sorção está fundamentada, principalmente, no

rápido decréscimo da concentração inicial do íon, antes do aumento do pH até atingir o pH de precipitação do hidróxido; e adicionalmente, com os resultados comparativos da análise morfológica, que indicaram a presença do Al após ensaios de saturação.

Figura 40 - Variação da concentração do Al em função do tempo de contato entre CO/AIDAM; A) considerando o tempo total de 2.880 min.; B) análise cinética dos primeiros 60 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

É claro que a interpretação dos dados com base na correlação do valor do pH pode ser considerada meramente qualitativa/subjetiva, especialmente, em virtude da rápida remoção do íon Al na fase aquosa e da falta de dados quantitativos da concentração entre os primeiros 15 min. de tratamento. Na amostra de controle, não houveram alterações no valor do pH nem na concentração do íon Al, permanecendo nas mesmas condições originais de entrada. Desta forma, foi possível concluir que nenhum processo além do tratamento com a CO, atua na remoção/redução da concentração do íon Al na fase aquosa.

A remoção/redução do íon Fe pela calcita_(biogênica) da CO apresentou um padrão diferente dos resultados obtidos pelo íon Al. Este

aspecto pode ser constatado com a evidência mais clara dos processos atuantes. A influência/dependência da remoção do Fe, inicialmente inibida pela presença do Al, é indicativo que o mecanismo de sorção pode estar presente. Possivelmente, entre o t=30min. e t=60 min., após a redução drástica da concentração do Al, a sorção provavelmente prevaleceu como mecanismo atuante (Figura 41). Esta conjectura está baseada em alguns fatores, entres estes, a concentração do Fe, e a sua rápida remoção e no valor do pH em ambos os tempos de contato, sendo que a $[Fe]_{30\text{min}}=19,60 \text{ mg.L}^{-1}$ com pH=5,7 e a $[Fe]_{60\text{min}}=2,46 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH=5,9, apresentando uma redução considerável de ~87%. Outro aspecto que reforça a confirmação desta hipótese, está na remoção lenta e gradual do íon após este período, muito característico do processo de precipitação. Diante do pressuposto, ressalta-se que o íon foi completamente removido apenas em t=2.160 min. Do ponto de vista da neutralização e precipitação como hidróxido, é sabido que o pH de precipitação do Fe^{2+} é 8,5 e 3,5 para Fe^{3+} . No entanto, a correlação entre o valor do pH com a remoção/redução do íon é complexa, pois os ensaios não foram realizados em um ambiente desprovido de oxigênio; sabendo que o oxigênio favorece a oxidação do íon, interferindo nos resultados.

Da perspectiva ambiental, foi possível atingir em t=60 min. os limites preconizados pelas normas. Desta forma, considera-se que 60 min. é o tempo mínimo para que as espécies metálicas monitoradas alcancem os padrões exigidos pela legislação (Tabela 27).

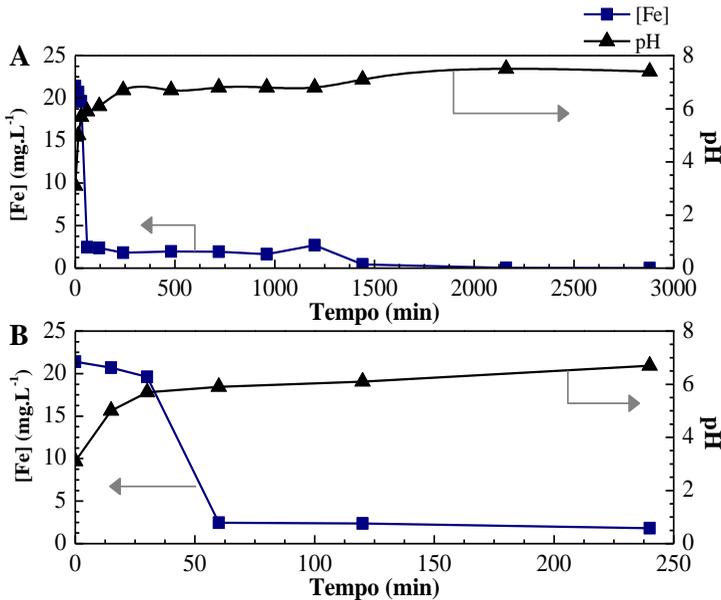
Tabela 27 - Concentração dos metais em t=30 min. e t=60 min.

Íon	t= 30 min.	t=60 min.	CONAMA 430/2011 ^a	CONAMA 357/2005 ^b
Fe (mg.L ⁻¹)	19,6	2,46	15,0	5,0
Al (mg.L ⁻¹)	0,3	0,08	N.C ^c	0,2

^aDispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes; | ^bDispõe sobre a classificação dos corpos de água e as diretrizes para o enquadramento de corpos d'água (Classe III); | ^c NC= Não consta.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 41 - Variação da concentração do Fe em função do tempo de contato entre CO/AIDAM; A) com o tempo total de 2.880 min.; B) análise cinética dos primeiros 250 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

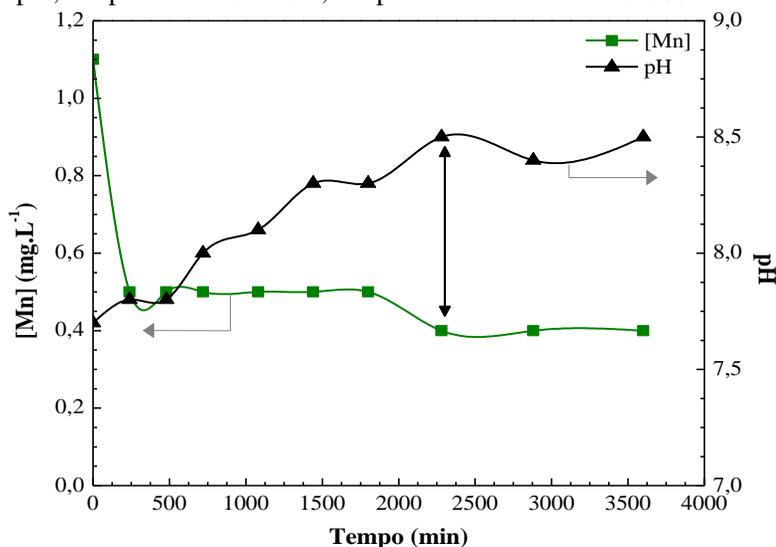
Em suma, é substancial a análise integrada do processo de tratamento na determinação do tempo ótimo de contato. Desta forma, respaldado pelos estudos anteriores, o Mn tem a sua remoção influenciada pela presença de outros íons, provavelmente, pela competição por sítios ativos e/ou pelo acúmulo de precipitados de Fe na superfície do biomaterial. Paralelo a esta consideração, foi constatado neste estudo que a remoção completa do Fe é obtida em $t=2.160$ min. Assim, foi estabelecido o tempo ótimo do tratamento direto da AIDAM em 1.440 min. partindo da premissa de que neste período ocorre a remoção completa do Al e obtêm-se a redução considerável do Fe (>97%). No que concerne a análise do controle, verificou-se que realmente a precipitação superficial natural também atua no processo de remoção do íon Fe, sendo este aspecto evidenciado pela pequena redução da concentração da espécie metálica na amostra de controle.

4.6.2 Análise cinética – Tratamento II da AIDAM

Para esta etapa do estudo é válido lembrar que a AIDAM foi previamente pré-tratada nas condições ideais obtidas no planejamento fatorial (i.e., dose e agitação) e nos estudos cinéticos (i.e., tempo de contato entre CO/AIDAM de 1440 min) referentes ao tratamento direto do efluente.

O comportamento da remoção/redução do íon Mn pela CO seguiu um perfil semelhante aos resultados obtidos pelo íon Fe. A concentração do íon foi rapidamente reduzida nos primeiros $t=240$ min., atingindo um percentual de remoção $>54\%$ (Figura 42).

Figura 42 - Variação da concentração do íon Mn nas condições do tratamento, tais como: – Dose: 25 g.L^{-1} ; velocidade de agitação: 250 rpm; temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e; tempo de contato total de 3.880 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O comportamento do íon Mn com relação ao pH atingido evidencia que a redução da concentração pode estar associada aos mecanismos de adsorção e precipitação. Embora, acredita-se que o processo dominante seja o de sorção. Esta suposição está baseada no rápido declínio da concentração antes de atingir o pH teórico de precipitação do íon ($\text{pH} > 9$).

Outro aspecto importante que respalda este pressuposto, é a estabilidade da concentração alcançada e mantida durante $t=240$ min até $t=1.800$ min. Após este período, conforme destacado no gráfico da Figura 42, verificou-se o aumento mais considerável do pH e a redução, embora não muito significativa, da concentração do íon. Assim, neste tempo ($t=1.880-2.280$ min.), supõe-se que esta redução pode estar associada ao mecanismo de precipitação.

Acredita-se que a concentração de equilíbrio (q_e) pelo mecanismo de sorção foi rapidamente atingida nos primeiros minutos de tratamento, indicando uma capacidade de sorção não muito elevada. Do ponto de vista processual, as condições de tratamento remetem a um aspecto positivo, a não desestrutura do e/ou a dessorção de íons. Desta forma, é possível afirmar que mesmo em condições onde a agitação e a dose foram mais elevadas, o biomaterial apresentou uma ótima estabilidade. O controle, assim como nos resultados encontrados para o Al, não apresentou alterações quanto a concentração do íon, indicando que nenhum processo natural atua na remoção.

No que concerne os limites preconizados pela legislação ambiental, foi possível conferir que a concentração final e o pH atingido no tratamento estão em conformidade com as normas CONAMA 430/2011 e 357/2005. Diante deste aspecto, foi estabelecido que o tempo ótimo de tratamento para a remoção de Mn foi de 1.440 min. De fato, já foi possível alcançar os padrões já nos primeiros $t=240$ min. No entanto, no âmbito global do processo de tratamento, e considerando a complexidade de remoção do Mn^{2+} , foi determinado um tempo superior como margem de segurança com o propósito de atingir os limites na norma vigente. É importante destacar a origem do efluente, que está associada a um sistema aberto, suscetível a mudanças e variações na composição, especialmente, em virtude de possíveis despejos de efluentes com características diversas e/ou ao próprio escoamento da água da chuva.

Assim, por se tratar de um efluente que já apresenta uma composição química heterogênea e considerando que a remoção do Mn^{2+} é extremamente influenciada pela presença de outros componentes, optou-se pela determinação de uma variação maior de tempo, com o intuito de enquadrar a água para fins de uso secundário não potável.

4.6.3 Modelagem matemática aplicada à cinética química

A verificação do mecanismo influenciador do processo de adsorção de metais em casca de ovo foi realizada mediante a representação gráfica de regressão linear, utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e equação de Elovich, dada pelas equações **12**, **18**, **20** e **23**. Embora esta análise tenha sido apresentada de maneira integrada considerando os tratamentos I e II, cada íon teve seu processo de tratamento específico de remoção dentro das condições testadas. Este estudo foi considerado um complemento/extensão das análises desenvolvidas nos itens 4.6.1 e 4.6.2.

Na análise da cinética reportada anteriormente, ficou evidente a ação dos mecanismos de adsorção e precipitação na remoção dos íons metálicos presentes na AIDAM, principalmente, em virtude do potencial da calcita_(biogênica) e a sua capacidade de promover o aumento do pH.

Devido à complexidade do processo de tratamento, mesmo com verificação comparativa dos valores de pH teóricos de precipitação do cátion, não é possível mensurar com exatidão o início e o término de cada etapa. Em vista disto, e com o objetivo de tornar mais fidedignos os resultados, foi realizada uma análise considerando a cinética global do processo. Desta forma, mediante a predição ao modelo, foi possível indicar o mecanismo sortivo atuante no tratamento da AIDAM pela CO.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren, que relaciona a interação entre na interface sólido-líquido (partícula/solução), necessita de valores conhecidos da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) para o ajuste aos dados experimentais. Desta forma, foram obtidos estes parâmetros mediante os ensaios isotérmicos realizados no item 4.5.

A validação do modelo cinético foi realizada por meio da plotagem dos gráficos lineares de: $\log (q_e - q_t)$ versus tempo (pseudo-primeira ordem); t/q_t versus tempo (pseudo-segunda ordem); q_t versus $t^{(1/2)}$ (difusão intrapartícula) e; q_t versus $\ln (t)$ (equação de Elovich). A predição ao modelo foi embasada no coeficiente de determinação ajustado (R^2 -ajust.) e não ajustado (R^2) aos experimentos. O valor do R^2 -ajustado consiste no coeficiente de determinação modificado que considera o número de preditores e observações utilizados no modelo (LILJA, 2016). Consequentemente, o R^2 -ajustado é menor que o R^2 convencional. É claro, que convém afirmar que o R^2 -ajustado demonstra valores muito mais realistas, sendo uma alternativa interessante, especialmente, quando o objetivo é comparar diferentes padrões, como é o caso da análise

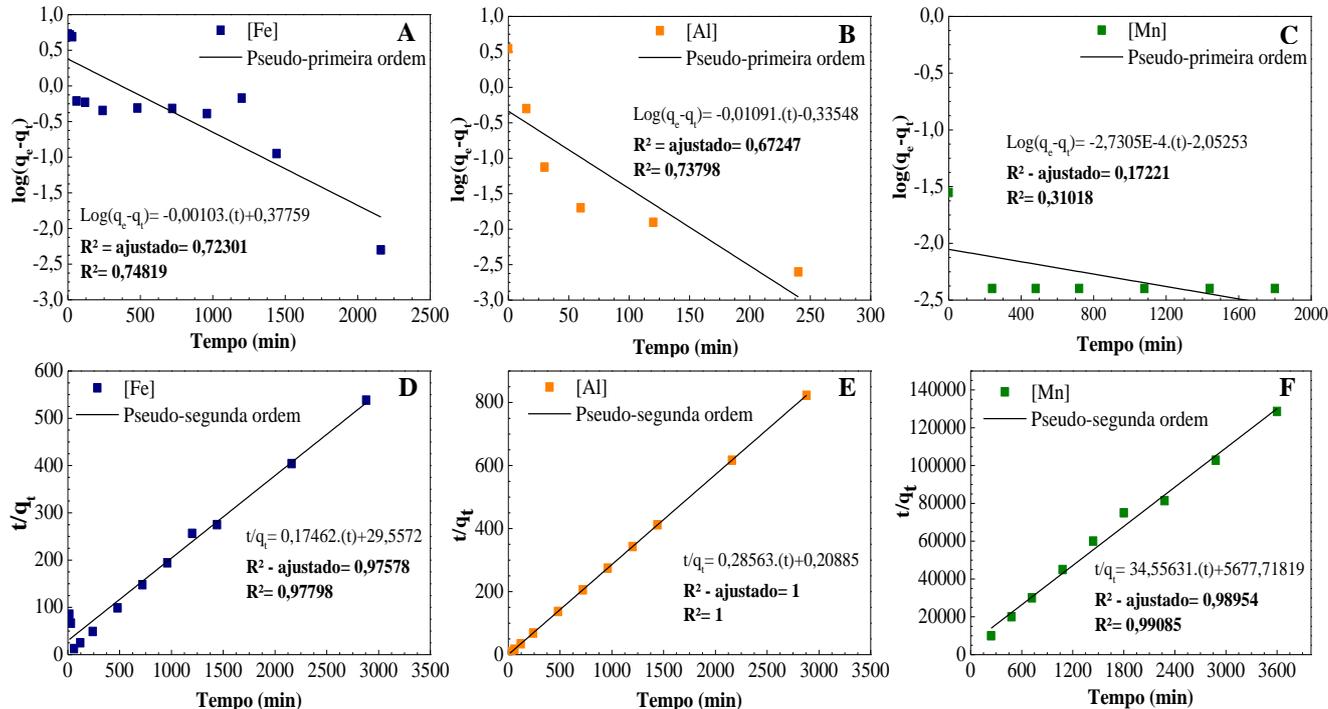
cinética deste estudo. Ao interpretar o mecanismo sortivo atuante no processo de tratamento, observou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os íons metálicos analisados (Figura 43D-F). De fato, este resultado é coerente com a análise isotérmica que indicou a validação do modelo de Langmuir. Assim, ambos os estudos apontaram que o mecanismo associado à sorção das espécies catiônicas é a quimissorção.

Este aspecto pode ser confirmado em virtude da excelente predição ao modelo. O íon Fe foi o que apresentou o coeficiente de determinação mais baixo (R^2 -ajustado=0,975 e $R^2=0,978$), possivelmente, em decorrência dos mecanismos de sorção e precipitação atuarem de forma quase simultânea, favorecido pelo ambiente susceptível à oxidação do íon. Em contraste, o íon Al denotou um excelente ajuste (R^2 -ajustado=1 e $R^2=1$), indicando, inclusive, que a sorção também pode estar associada a remoção do íon. O íon Mn demonstrou um ajuste relativamente adequado aos experimentos (R^2 -ajustado=0,9895 e $R^2=0,9908$), sendo possível correlacionar as características inerentes do modelo (i.e., quimissorção) ao mecanismo controlador do processo de redução da concentração do íon.

O mecanismo sortivo associado ao modelo de pseudo-segunda ordem, apresenta como característica a quimissorção ou sorção química como etapa limitante do processo (HO; MCKAY, 1999). Estudos semelhantes utilizando a CO como adsorvente de íons metálicos, também reportaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais (ANGELIS et al., 2017; ELABBAS et al., 2016; LIAO DEXIANG et al., 2010; YEDDOU; BENSMALI, 2007). Diante deste aspecto, acredita-se que o mecanismo limitante do processo de adsorção dos íons metálicos pela CO é adsorção química, envolvendo, provavelmente, a troca de íons entre o adsorvente e adsorvato, sobretudo do Ca^{2+} conforme citado em outros estudos (ANGELIS et al., 2017; FLORES-CANO et al., 2013).

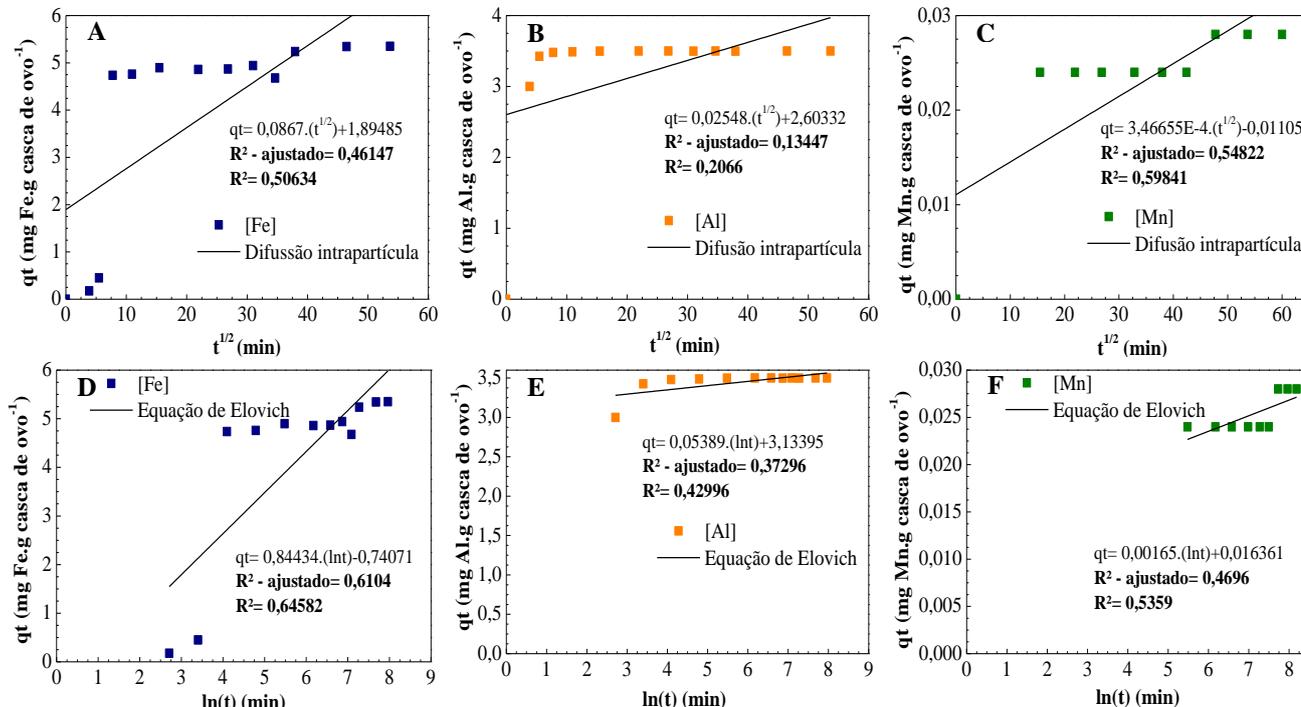
Assim, constatou-se que o mecanismo não é controlado por uma reação reversível de primeira ordem, que estabelece o equilíbrio entre as fases (Figura 43A-C). O modelo de difusão intrapartícula também apresentou baixos coeficientes de determinação para os íons monitorados, indicando que a biossorção em CO ocorre por meio de reação química e não por difusão (Figura 44A-C). Por último, a equação de Elovich demonstrou que o modelo cinético não foi adequado aos experimentos, constatado pela baixa predição ao modelo (Figura 44D-F).

Figura 43 - Cinéticas de pseudo-primeira ordem dos íons: A) Fe; B) Al; C) Mn e pseudo-segunda ordem dos íons: D) Fe; E) Al e F) Mn.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 44 - Cinéticas de difusão intrapartícula dos íons: A) Fe; B) Al; C) Mn e equação de Elovich: D) Fe; E) Al e F) Mn.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os parâmetros cinéticos de cada modelo foram calculados, conforme apresentados na Tabela 28. No entanto, dentre todos, o que merece maior evidência foi modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este modelo matemático permite calcular a velocidade inicial de adsorção (h), um parâmetro de análise importante dentro do processo de tratamento. Assim, conforme já esperado com base na análise cinética, o íon Al apresentou uma taxa de adsorção muito mais elevada quando comparada com os demais íons monitorados. Desta forma, acredita-se que quanto maior a concentração inicial do íon na fase aquosa, mais elevada será a velocidade de remoção. Este aspecto possivelmente está associado a ocupação dos sítios disponíveis para adsorção. Resultados semelhantes foram obtidos em estudos de adsorção de metais utilizando materiais residuais, como o trabalho desenvolvido por Núñez-Gómez (2014) com a casca de camarão *in natura* e Gimenez (2017) com a concha de ostra *in natura*.

Por outra parte, observou-se que o q_e experimental (5,35 mg Fe.g casca de ovo⁻¹; 3,5 mg Al.g casca de ovo⁻¹; 0,028 mg Mn.g casca de ovo⁻¹) e o q_e calculado (5,675 mg Fe.g casca de ovo⁻¹; 3,501 mg Al.g casca de ovo⁻¹; 0,028 mg Mn.g casca de ovo⁻¹) foram muito próximos. Desta forma, este resultado indicou que os valores estão alinhados com a modelagem matemática.

Tabela 28 - Parâmetros cinéticos e seus respectivos valores de determinação para os modelos estudados.

Modelo	Parâmetros cinéticos	Ferro	Alumínio	Manganês
Pseudo-primeira ordem	Equação linear	$\log(q_e - q_t) = -0,00103.t + 0,3775$	$\log(q_e - q_t) = -0,01091.t - 0,33548$	$\log(q_e - q_t) = -2,7305.t - 2,05253$
	R ² -ajustado ^a	0,72301	0,67247	0,17221
	R ² ^b	0,74819	0,73798	0,31018
	K ₁ (L.min ⁻¹) ^c	0,00237	0,0251	6,288
	q _e cal. (mg.g ⁻¹) ^d	2,386	0,4619	0,00886
Pseudo-segunda ordem	Equação linear	$t/q_t = 0,17462.t + 29,5572$	$t/q_t = 0,28563.t + 0,20885$	$t/q_t = 34,5531.t + 5,677,719$
	R²-ajustado	0,97578	1	0,98954
	R²	0,97798	1	0,99085
	K ₂ [g(mg.min) ⁻¹] ^e	0,0010495	0,391	0,2103
	h [mg(g.min) ⁻¹] ^f	0,0338	4,788	0,0001761
	q _e cal. (mg.g ⁻¹)	5,675	3,501	0,0289
	q _e exp. (mg.g ⁻¹)	5,35	3,5	0,028

Continua.

*Em destaque o modelo matemático de adsorção deste estudo.

Onde: ^aCoefficiente de determinação ajustado aos dados experimentais, considerando o número de preditores; | ^bcoeficiente de determinação convencional; | ^ck₁ – constante de pseudo-primeira ordem; | ^dq_e - quantidade de sorvato retido por grama do sorvente no equilíbrio; | ^ek₂ – constante de pseudo-segunda ordem; | ^fh – velocidade de adsorção.

Conclusão.

Modelo	Parâmetros cinéticos	Ferro	Alumínio	Manganês
Difusão intrapartícula	Equação linear	$q_t=0,0867.t^{(1/2)}+$ 1,89485	$q_t=0,02548.t^{(1/2)}+$ 2,60332	$q_t=3,4665.10^{-4}.t^{(1/2)}+$ 0,01105
	R ² -ajustado	0,46147	0,13447	0,54822
	R ²	0,50634	0,2066	0,59841
Equação de Elovich	Equação linear	$q_t=0,84434.ln(t)-0,74071$	$q_t=0,05387.ln(t)+$ 3,13395	$q_t=0,00165.ln(t)+$ 0,01361
	R ² -ajustado	0,6104	0,37296	0,4696
	R ²	0,64582	0,42996	0,5359
	α [mg(g.min) ⁻¹] ^g	0,3406	9,722	6,306
	β (g.mg ⁻¹) ^h	1,184	18,556	606,06

Onde: ^g α – taxa inicial de adsorção | ^h β - constante de Elovich.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.6.4 Conclusões preliminares – Estudos cinéticos

Esta análise foi considerada substancial para a determinação do tempo ótimo de contato, apontando também um caminho norteador sobre o mecanismo sortivo responsável pelo processo de tratamento. Assim, algumas premissas podem ser previamente ressaltadas, entre essas:

- A análise cinética indicou que o íon Fe tem sua remoção/redução influenciada pela presença do Al e/ou de outros íons associados e não monitorados;
- Por sua vez, o Al apresenta um rápido decréscimo da sua concentração inicial nos primeiros minutos de tratamento, indicando uma afinidade elevada pela calcita_(biogênica) da CO;
- No tratamento direto da AIDAM (tratamento I), o tempo ideal de tratamento foi de 1.440 min., considerando que o desempenho da etapa II é dependente da composição final obtida no efluente e que a remoção do íon Fe foi lenta e gradual após t=120 min.;
- Para o caso do íon Mn, no tratamento complementar da AIDAM, também foi determinado o tempo de 1.440 min. de tratamento, em virtude, principalmente, da complexidade de remoção do íon Mn²⁺ em solução, e da sua sensibilidade à presença de outros íons;
- O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou os melhores ajustes, com valores de R²-ajustado satisfatórios. Desta forma, esta análise revelou que o mecanismo sortivo pode ser associado a sorção química, envolvendo forças de valência ou troca de iônica entre o sorvente e o sorvato.

4.7 ANÁLISE TOXICOLÓGICA

Este item, que finalizou a série de ensaios, completou os estudos sobre a toxicidade do efluente antes e após os tratamentos. Desta forma, dada a variabilidade dos testes toxicológicos realizados no presente estudo, foi possível compreender a natureza do efluente e a sua capacidade causar efeitos nocivos aos organismos-teste.

Cabe destacar que os testes foram conduzidos com a água do RS (AIDAM) e com o efluente tratado mediante as condições ótimas encontradas no planejamento fatorial (i.e., dose do biomaterial e velocidade de agitação) e nos estudos cinéticos (i.e., tempo de contato entre CO/AIDAM) (Tabela 29).

Tabela 29 - Parâmetros físico-químicos da AIDAM e da água fluvial após ensaios de tratamento com a casca de ovo.

Parâmetros físico-químicos				
	pH	Fe (mg.L⁻¹)	Al (mg.L⁻¹)	Mn (mg.L⁻¹)
AIDAM	3,5±0,1	25,0±0,1	16,50±0,71	1,4±0,1
Tratamento I	7,6±0,1	0,01±0,00	0,01±0,00	1,2±0,1
Tratamento II	7,8±0,1	0,00±0,00	0,00±0,00	0,5±0,0
Condições experimentais				
	Tratamento I	Tratamento II		
Dose (g.L ⁻¹)	6,59	25		
Velocidade de agitação (rpm)	100	250		
Tempo de contato (min.)	1.440			

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Diante do exposto, e para facilitar a compreensão dos resultados encontrados, este item foi subdividido em três tópicos, que contemplam a análise da toxicidade aguda em teste de sobrevivência (*Artemia sp.*) e toxicidade subaguda em ensaios de inibição do crescimento (*Lactuca sativa* e *Allium cepa*).

4.7.1 Análise do efeito agudo em *Artemia sp.*

Os bioensaios realizados com a água fluvial do RS denotaram que a concentração inicial observada de letalidade foi de 18,5%. Desta forma, observou-se que mesmo em concentrações mais baixas, o efluente apresentou efeitos deletérios aos organismos-teste. A alta toxicidade atribuída aos efluente da AIDAM, possivelmente está relacionada pelas características intrínsecas do efluente, como o baixo pH e a presença de íons metálicos e sulfatos em elevadas concentrações. Por conseguinte, a imobilidade completa de todos organismos-teste foi verificada em [AIDAM]=50%. Diante deste aspecto, foi possível aferir que uma solução composta por metade do efluente ácido do RS, possui capacidade de promover a letalidade aguda à *Artêmia salina*. O controle negativo (i.e., água salina sem a presença do efluente) e a concentração de 100% apresentaram, respectivamente, 0% e 100% de letalidade/ imobilidade dos organismos-teste.

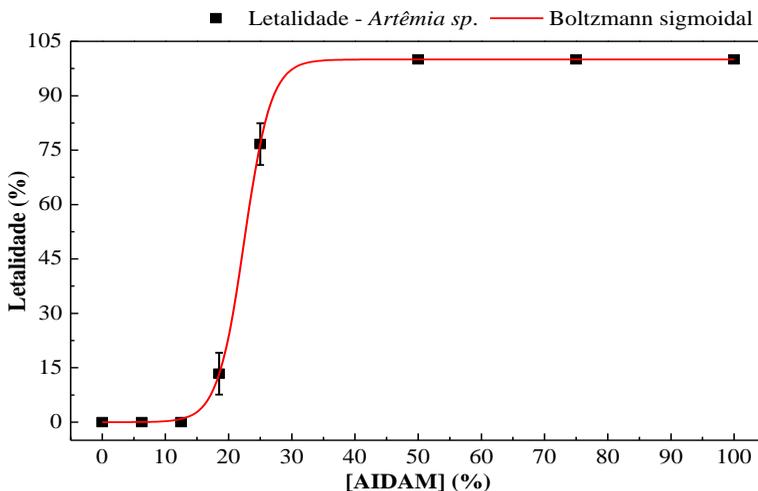
O modelo de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal, que permitiu o conhecimento da concentração letal média (CL_(50;24h)), foi

validado mediante o coeficiente de determinação ajustado (R^2 -ajustado) e não ajustado (R^2) aos dados experimentais. Os resultados apontaram um excelente ajuste (R^2 -ajustado=0,9972 e $R^2=0,9972$) do modelo aos ensaios, possibilitando a sua validação para fins preditivos (Figura 45).

Desta forma, a concentração letal média ($CL_{(50;24h)}$), correspondente à concentração necessária para promover a letalidade em 50% dos organismos selecionados, foi determinada em $CL_{(50;24h)}=22,48\%$. Estudos semelhantes utilizando a *Artemia sp.* em testes de sobrevivência com drenagem ácida mineral do carvão, também reportaram elevada a toxicidade do efluente (GEREMIAS et al., 2003, 2008; MACAN et al., 2012). Bortolotto, Savi e Pich (2013), também relataram resultados parecidos de toxicidade no Rio da Molha (Urussanga, SC - Brasil), um afluente igualmente impactado pela DAM.

O teste agudo em *Artemia sp.* revelou que a AIDAM apresenta elevada toxicidade, denotando a forte influência do impacto das atividades de mineração de carvão na qualidade da água fluvial.

Figura 45 - Modelo de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal em teste de sobrevivência aguda utilizando a *Artemia sp.*, em avaliação da toxicidade da AIDAM.

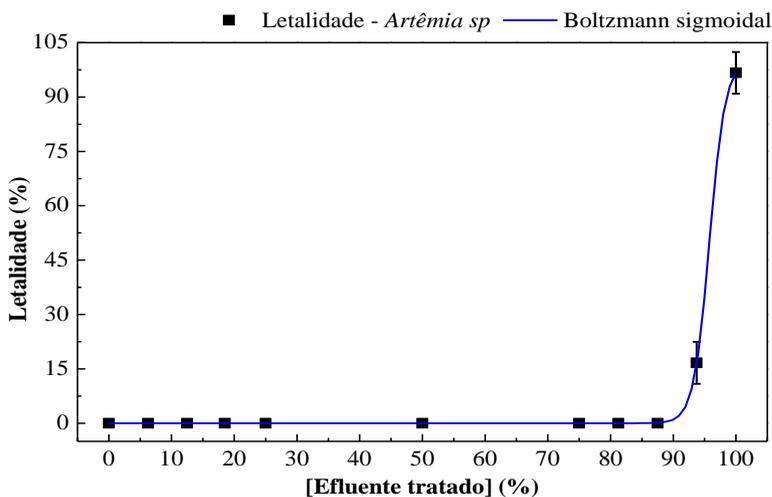


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Em contraste, os resultados toxicológicos do teste agudo em *Artemia sp.* demonstraram que a concentração inicial de letalidade observada no efluente após tratamento com a calcita_(biogênica) da CO, foi

apenas em [efluente tratado]=93,75%. De certa maneira, este valor é considerado positivo, indicando que mesmo em elevadas concentrações (<90%) o efluente tratado não causa efeitos deletérios aos organismos-teste. De fato, somente na concentração de 100% houve a imobilidade completa dos organismos; possivelmente, este resultado está relacionado com a concentração do Ca^{2+} (liberado pelo biorresíduo), sulfatos e/ou outros íons não completamente removidos no efluente (e.g., Mn^{2+}). Partindo desta premissa, o fator de diluição (FD) encontrado neste estudo foi determinado como $\text{FD}=1$. O FD é um valor de referência calculado, que está relacionado com o percentual de concentração da amostra. Para fins comparativos, a Portaria nº 017/02 da FATMA/IMA estabelece que $\text{FD}=1$, em testes agudos com *Daphnia Magna*, são considerados efluentes não tóxicos (SANTA CATARINA, 2002). O modelo de Boltzmann sigmoidal apresentou um ótimo ajuste (R^2 -ajustado=0,994 e $R^2=0,995$) aos dados experimentais utilizando o efluente após ensaios de tratamento com a casca de ovo (Figura 46). Assim, diante da validação do modelo para fins preditivos, a $\text{CL}_{(50;24\text{h})}$ pôde ser estimada em 95,77%.

Figura 46 - Modelo de regressão não linear de Boltzmann sigmoidal em teste de sobrevivência aguda utilizando a *Artemia sp.*, em avaliação da toxicidade do efluente tratado.



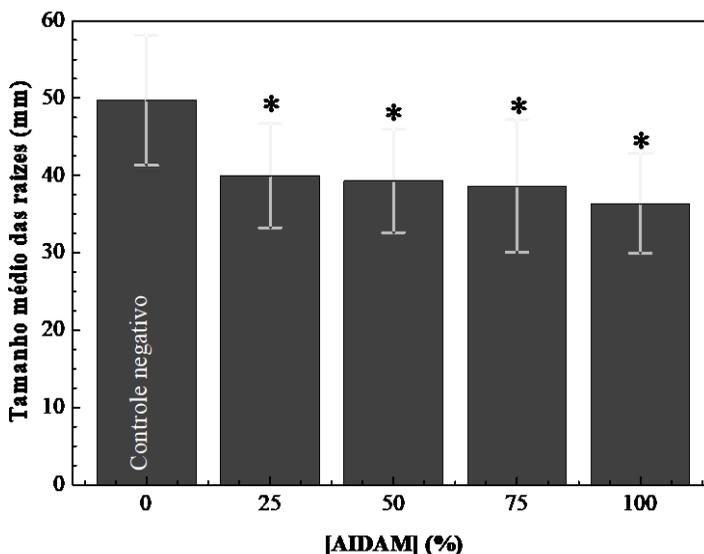
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De uma maneira geral, presume-se que o processo de tratamento com a casca de ovo reduz consideravelmente a toxicidade do efluente.

4.7.2 Testes do efeito subagudo em *Lactuca sativa*

Os bioensaios realizados para a análise do efeito subagudo em *L. sativa* em AIDAM, revelaram que o crescimento da espécie indicadora foi inibido pelo efluente em todas as concentrações estudadas (i.e., 25%, 50%, 75% e 100%), conforme ilustrado na Figura 47. Este resultado, já esperado devido as características no efluente de análise, demonstrou um percentual relativo de inibição do crescimento, entre a concentração 100% e no controle negativo, maior que 26%.

Figura 47 - Teste do efeito subagudo em *L. sativa* no efluente bruto da AIDAM.



* Considera que as concentrações apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) com relação ao controle negativo.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De forma complementar, a análise do índice de germinação (IG), calculado mediante a equação 29, reforçou a hipótese do efeito nocivo do efluente da AIDAM na capacidade de desenvolvimento da espécie.

Conforme descrito na

Tabela 30, a germinação das sementes (GRS) do organismo-teste não foi significativamente afetada; no entanto, houve uma redução no

crescimento das raízes (CRR), evidenciado pelo decréscimo na variação percentual.

$$IG(\%) = \frac{GRS \times CRR}{100} \quad (29): \text{Índice de germinação}$$

Tabela 30 - Determinação da capacidade de desenvolvimento das raízes da espécie *L. sativa* em ensaios utilizando a AIDAM.

[concentração] (%)	GRS (%) ^a		CRR (%) ^b	
	Valor relativo	Δ%	Valor relativo	Δ%
25	100,0±0,00	0	80,361±1,194	↓19,639
50	100,0±0,00	0	79,021±1,209	↓20,979
75	96,667±0,577	↓3,333	77,725±0,147	↓22,275
100	100,0±0,00	0	73,190±1,394	↓26,810
[concentração] (%)	IG (%) ^c			
	Valor relativo		Δ%	
25	80,631±0,844		↓19,369	
50	79,021±0,855		↓20,979	
75	75,134±0,184		↓24,866	
100	73,190±0,985		↓26,810	
Controle negativo (0%) – Valores absolutos				
Número de sementes germinadas (unidade)			10±0	
Comprimento médio da raiz (mm)			49,733±8,391	

^a Germinação relativa de sementes; | ^b comprimento relativo das raízes e; | ^c índice de germinação.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Cabe ressaltar, que a estimativa dos efeitos e verificação da predição ao modelo experimental foram baseados no valor-*p*. Assim, foram considerados estatisticamente significativos os valores menores ou iguais a 0,05 em um nível de significância de 95%.

Portanto, foi realizada uma análise de variância dos dados experimentais obtidos nos ensaios toxicológicos referentes à água fluvial impactada por DAM (Tabela 31). Os resultados demonstraram que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, mostrando que a variação foi significativa dentro de um intervalo de confiança de >99%. Em outras palavras, existem diferenças extremamente significativas entre os tratamentos/ensaios, presumindo a rejeição da hipótese nula (H_0). Neste caso, não foram necessários ajustes dentro da faixa avaliada, resultando na excelente reprodução dos dados experimentais.

Tabela 31 - A análise de variância dos bioensaios realizados com a espécie bioindicadora *L. sativa* para verificação do efeito subagudo em AIDAM.

<i>L. sativa</i> - AIDAM							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	3196,578030	4	799,144510	14,5577	4,62	<0,001	0,00000000052
Sedimentos	7904,885060	144	54,89504000				
Total	11101,46309	148					

^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^c p: probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O teste de Tukey, ou teste da diferença honestamente significativa (*Honestly Significant Difference* – HSD), é uma análise que permite a comparação múltipla entre os tratamentos de dados. Fundamentalmente, o teste de Tukey expressa uma comparação entre médias, sendo baseado na amplitude total estudentizada (q) (DAY; QUINN, 1989). Assim, o próprio método de Tukey consiste na comparação entre duas médias escolhidas entre “k” médias dos tratamentos, todos com o mesmo número de repetições (GOMES, 1954). Foi possível evidenciar a correlação e a significância pertinente entre os parâmetros de análise. Este teste é amplamente empregado, especialmente, em virtude da sua confiabilidade em determinar os pares dentro do intervalo de significância de $p < 0,05$.

Diante desta premissa, o teste de Tukey revelou que existem diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações/diluições e o controle negativo (25%; 50%; 75%; 100% → 0%) (Tabela 32). Conseqüentemente, as demais comparações inferidas no teste estatístico não foram consideradas representativas, compreendendo que não houveram disparidades significativas entre as amostras.

Assim, como já esperado com base nas análises anteriores, a diferença absoluta entre os tratamentos variou negativamente, indicando que o efeito sinérgico entre as variáveis foi reduzido. Portanto, com relação ao controle negativo, as amostras demonstram uma limitação no desenvolvimento das raízes da espécie *L. sativa*.

Tabela 32 – Teste de Tukey utilizando o organismo-teste *L. sativa* mediante exposição ao efluente da AIDAM – Em destaque os dados significativos.

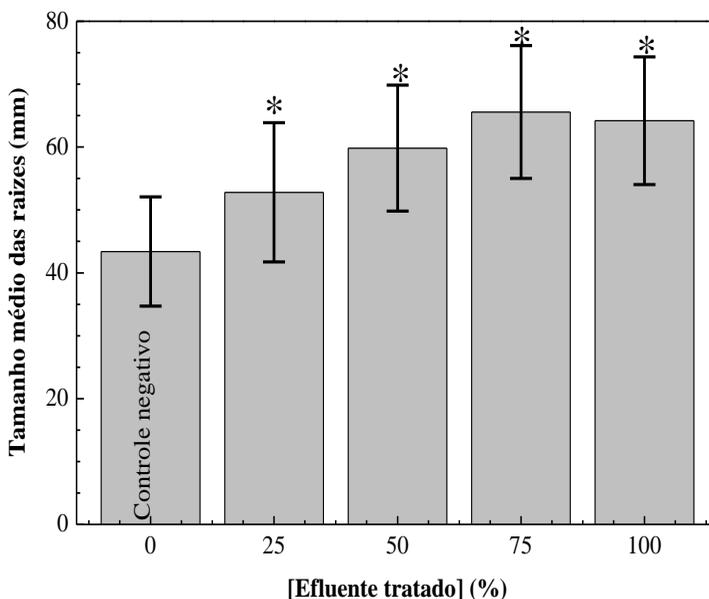
<i>L. sativa</i> - AIDAM			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	<i>p</i>
25 - 0	-9,76667	1,91303	0,000010134
50 - 0	-10,43333	1,91303	0,0000020875
50 - 25	-0,66667	1,91303	0,9968
75 - 0	-11,07816	1,92945	0,0000005479
75 - 25	-1,31149	1,92945	0,96054
75 - 50	-0,644830	1,92945	0,99728
100 - 0	-13,33333	1,91303	0,0000000096
100 - 25	-3,56667	1,91303	0,34129
100 - 50	-2,900000	1,91303	0,55388
100 - 75	-2,2551700	1,92945	0,76909

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados dos ensaios toxicológicos do efluente após tratamento com o biorresíduo da CO, mostraram que não houve inibição/redução da capacidade de desenvolvimento da espécie bioindicadora (Figura 48).

Notoriamente, percebeu-se uma diferença no desenvolvimento das raízes no controle negativa e na concentração 100%. Em contraste com os resultados obtidos nos testes com o efluente da AIDAM, os ensaios realizados com o efluente após o tratamento apontaram para um crescimento potencial com variação positiva de ~48%.

Figura 48 - Teste do efeito subagudo em *L. sativa* no efluente após ensaios de tratamento.



* Considera que as concentrações apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) com relação ao controle negativo.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Por conseguinte, a análise do IG corroborou com esta perspectiva, indicando uma variação positiva entre as amostras (Tabela 33). Os valores da GRS apontaram um pequeno decréscimo na capacidade de germinação na concentração 100%; e um aumento ínfimo evidenciado nas sementes das concentrações de 50% e 75%. O CRR denotou um aumento no

crescimento das raízes do organismo-teste, evidenciado pelo incremento na variação percentual.

Tabela 33 - Determinação da capacidade de desenvolvimento das raízes da espécie *L. sativa* utilizando o efluente após tratamento.

[concentração] (%)	GRS (%) ^a		CRR (%) ^b	
	Valor relativo	Δ%	Valor relativo	Δ%
25	100,0±0,00	0	121,701±1,680	↑21,701
50	103,448±0,408	↑3,448	137,930±0,931	↑37,930
75	103,448±0,408	↑3,448	151,147±1,324	↑51,147
100	93,103±0,299	↓6,897	147,962±1,039	↑47,962
[concentração] (%)	IG (%) ^c			
	Valor relativo		Δ%	
25	121,701±1,188		↑21,701	
50	142,687±0,369		↑42,687	
75	156,359±0,647		↑56,359	
100	137,758±0,523		↑37,758	
Controle negativo (0%) – Valores absolutos				
Número de sementes germinadas (unidade)			9,66±0,577	
Comprimento médio da raiz (mm)			43,379±8,686	

^a Germinação relativa de sementes; ^b comprimento relativo das raízes e; ^c índice de germinação.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Adicionalmente, os resultados da ANOVA indicaram que o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, confirmando que a distribuição amostral foi considerada estatisticamente representativa, dentro de um nível de significância >99% (Tabela 34). Portanto, existe indícios de rejeitar H_0 e aceitar a hipótese alternativa (H_1), partindo do pressuposto que existem diferenças significativas entre as médias.

Tabela 34 - A análise de variância dos bioensaios realizados com a espécie bioindicadora *L. sativa* para verificação do efeito subagudo do efluente após tratamento com a CO.

<i>L. sativa</i> - Efluente tratado							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	9727,316730	4	2431,8291800	23,71328	4,62	<0,001	5,44.10 ⁻¹⁵
Sedimentos	14357,193610	140	102,5513800				
Total	24084,51034	144					

^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^c p: probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os padrões observados no teste de Tukey seguiram as mesmas conjecturas das análises anteriores (Tabela 35). Neste sentido, os resultados expressaram que existem variações estatisticamente significativas dentro do intervalo de confiança de 95%, entre as concentrações e o controle negativo (25%; 50%; 75%; 100% → 0%). De forma análoga, observou-se disparidades representativas também entre as concentrações de 75% e 25% (75% → 25%), e nas concentrações 100% e 25% (100% → 25%). Estatisticamente, as demais observações não foram significativas dentro da faixa avaliada, presumindo-se que não houveram diferenças expressivas entre os tratamentos/amostras.

No teste de Tukey, a diferença absoluta positiva entre os pares estimou que os efeitos foram favoráveis ao desenvolvimento da espécie *L. sativa*, em ensaios com o efluente tratado. Portanto, estes resultados foram coerentes com as análises complementares (i.e., da GRS, CRR, IG e ANOVA), corroborando com o pressuposto formulado de que o efluente tratado com a casca de ovo não causa efeitos tóxicos ao organismo-teste. Cabe ressaltar que este direcionamento foi baseado na metodologia e nas condições experimentais desenvolvidas no presente estudo.

Tabela 35 - Teste de Tukey utilizando a espécie *L. sativa* em ensaios com o efluente após tratamento com o biorresíduo da casca de ovo.

<i>L. sativa</i> - Efluente tratado			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	<i>p</i>
25 - 0	9,41379	2,65942	0,004870000
50 - 0	16,45402	2,63716	0,000000633
50 - 25	7,04023	2,63716	0,063740000
75 - 0	22,18736	2,63716	0,000000000
75 - 25	12,773560	2,63716	0,0000326
75 - 50	5,733330	2,61472	0,18853
100 - 0	20,80587	2,70822	0,000000062
100 - 25	11,39208	2,70822	0,000437768
100 - 50	4,351850	2,68637	0,48722
100 - 75	-1,381480	2,68637	0,98582

*Em destaque os tratamentos considerados estatisticamente significativos.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De fato, no efluente tratado houve uma resposta biológica positiva das plântulas de *L. sativa*, evidenciada, especialmente, pelo aumento do comprimento médio das raízes na concentração 100%. No entanto, cabe ressaltar a importância da “dose-resposta” inserida na avaliação do potencial tóxico de uma substância. Geralmente, a aplicação de doses

maiores condicionam para o aumento dos efeitos. Desta forma, a concentração e/ou a quantidade aplicada/administrada de um elemento químico determina a incidência do efeito sobre o organismo. Partindo destes pressupostos, no desenvolvimento das plantas alguns elementos/substâncias são consideradas potencialmente tóxicas, mesmo em baixas concentrações. O alumínio é um exemplo típico de elemento químico capaz de afetar o desenvolvimento das plantas. Segundo Rengel (1996), o efeito mais evidente da toxicidade do Al^{3+} em plantas é a inibição do crescimento das raízes em decorrência de danos causados na estrutura biológica. Em contrapartida, existem elementos/substâncias favoráveis ao desenvolvimento das plantas, sendo consideradas nutrientes. O manganês, é micronutriente que, em concentrações adequadas, é essencial para o metabolismo da maioria das plantas (HÄNSCH; MENDEL, 2009). No entanto, em concentrações elevadas, o Mn restringe o crescimento de algumas culturas, especialmente, afetando as raízes e a parte aérea (BARTLETT, 1988; HORST, 1988). O cálcio é um importante macronutriente das plantas que auxilia no crescimento, desempenhando funções fundamentais dentro da célula (AMANO, 2016).

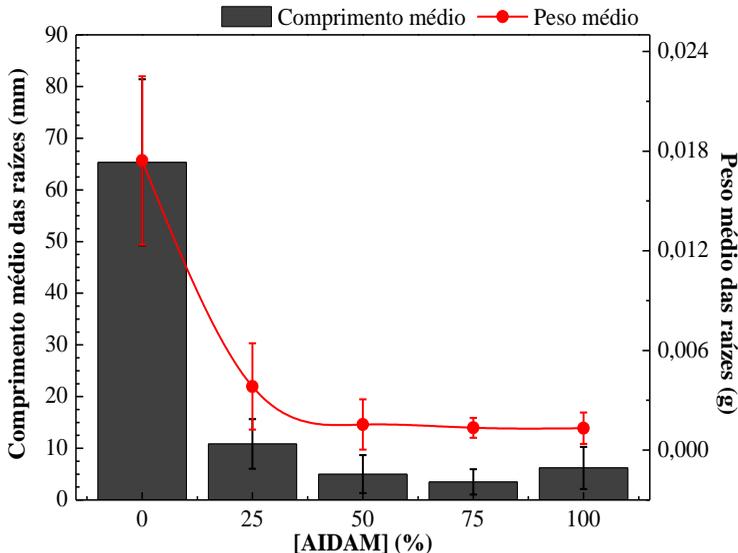
Em suma, foi possível concluir que não houveram efeitos adversos biologicamente e estatisticamente significativos aos organismos-teste mediante o contato com o efluente após tratamento; indicando uma redução considerável da toxicidade da água do RS após o tratamento com a CO. Neste contexto, embora tenha sido notável uma resposta positiva no crescimento da espécie *L. sativa* em exposição com o efluente tratado pelo biorresíduo, não há evidências suficientes que comprovem que o mesmo contribui para o desenvolvimento das raízes. Cabe salientar, que o objetivo principal deste estudo foi a avaliação da fitotoxicidade do efluente, antes e após o tratamento com a CO. Desta forma, outros testes mais contundentes focados no potencial do efluente para fins de irrigação devem ser realizados, com o intuito de comprovar e/ou correlacionar o seu grau de influência no desenvolvimento de plantas cultivadas.

4.7.3 Testes de fitotoxicidade em *Allium Cepa L.*

Os bioensaios para análise do efeito subagudo em organismos de *A. Cepa* mediante o contato com AIDAM, revelaram a significativa inibição do crescimento radicular. Este aspecto foi denotado pela redução do comprimento e do peso médio dos organismos-teste em comparação com o controle negativo (Figura 49). Este resultado indicou que o efluente ácido da água do RS foi potencialmente tóxico para a espécie analisada.

Alguns estudos também evidenciaram efeitos tóxicos em *A. Cepa* quando expostos a efluentes com elevadas concentrações de íons metálicos (Hg, Cu, Ni, Cd, Al, Mn, Li, Ti, Cr) (BATISTA et al., 2016; FISKESJÖ, 1988).

Figura 49 - Teste do efeito subagudo em organismos de *A. Cepa* mediante o contato com a AIDAM.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados da ANOVA em testes com a água fluvial do RS demonstraram que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, manifestando que os dados experimentais foram considerados estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança $>99\%$ (Tabela 36). Desta forma, sob o ponto de vista da estatística, existem diferenças representativas entre os dados experimentais, conduzindo para a rejeição da H_0 . De fato, o baixo valor da probabilidade encontrado ($< 0,001$) reforça a confiabilidade da afirmativa formulada para o aceite da H_1 , de que os tratamentos – ou as concentrações do teste de toxicidade – apresentaram diferenças/ variações entre os grupos.

Tabela 36 - Análise de variância dos dados experimentais referentes aos testes de fitotoxicidade em *Allium Cepa L.* mediante exposição com a AIDAM - ANOVA dos valores obtidos A) no peso médio e no; B) comprimento médio das raízes.

A							
Peso médio / <i>Allium Cepa L.</i> - AIDAM							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	0,001140	4	0,000285	37,0763	6,69	<0,001	0,00000000103
Sedimentos	0,000177	23	0,00000769				
Total	0,00132	27					

B							
Comprimento médio / <i>Allium Cepa L.</i> - AIDAM							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	16521,390480	4	4130,347620	61,1129	6,69	<0,001	0,0000000000064
Sedimentos	1554,466670	23	67,58551000				
Total	18075,85714	27					

^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^c p: probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O teste de Tukey apontou quais os pares dentro do grupo amostral que apresentaram diferenças representativas (Tabela 37). Os resultados demonstraram que existem variações estatisticamente significativas entre as concentrações e o controle negativo (25%; 50%; 75%; 100% → 0%), considerando um intervalo de confiança de 95%. A diferença absoluta apontou uma variabilidade negativa, indicando a possibilidade de efeitos tóxicos do efluente sobre o organismo-teste. Este resultado confirma a tendência da capacidade da AIDAM em inibir o desenvolvimento da espécie bioindicadora. Estudos realizados por Francisconi et al., (2013), revelaram resultados semelhantes de toxicidade da água impactada por DAM proveniente do Rio Urussanga (SC- Brasil).

Tabela 37 - Teste de Tukey em teste do efeito subagudo em *Allium Cepa L.* em o contato com a AIDAM - A) do peso e do; B) comprimento médio das raízes.

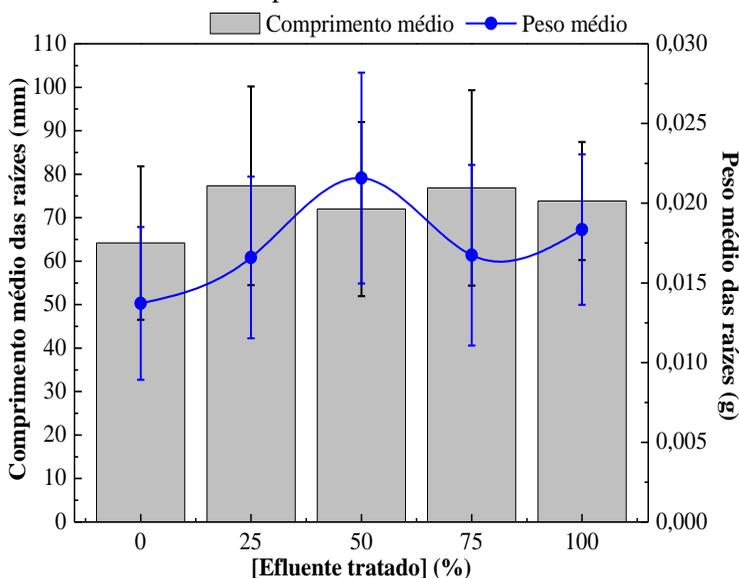
A			
Peso médio / <i>Allium Cepa L.</i> - AIDAM			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	p
25 - 0	-0,0136	0,0016	0,000000165
50 - 0	-0,01589	0,00168	0,000000388
50 - 25	-0,00229	0,00168	0,65559
75 - 0	-0,0161	0,0016	0,000000292
75 - 25	-0,00249	0,0016	0,53739
75 - 50	-0,000204	0,00168	0,99995
100 - 0	-0,01611	0,00168	0,000000410
100 - 25	-0,00251	0,00168	0,57463
100 - 50	-0,000223	0,00175	0,99994
100 - 75	-0,0000189	0,00168	1
B			
Comprimento médio / <i>Allium Cepa L.</i> - AIDAM			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	p
25 - 0	-54,5	4,74642	0,000000000
50 - 0	-60,33333	4,97809	0,000000000
50 - 25	-5,83333	4,97809	0,76687
75 - 0	-61,83333	4,74642	0,000000000
75 - 25	-7,33333	4,74642	0,54533
75 - 50	-1,500000	4,97809	0,99807
100 - 0	-59,13333	4,97809	0,000000000
100 - 25	-4,63333	4,97809	0,882
100 - 50	1,200000	5,19944	0,99932
100 - 75	2,700000	4,97809	0,9818

*Em destaque os tratamentos considerados estatisticamente significativos.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados do teste subagudo em *A. Cepa* com o efluente tratado seguiram um padrão distinto dos demais bioensaios realizados. Entretanto, conforme ilustrado na Figura 50, não houveram variações expressivas entre as diferentes concentrações. Preliminarmente, suponha-se que o efluente tratado não proporcionou efeitos sobre o organismo-teste. Este aspecto pode ser observado, especialmente, no controle negativo e na concentração 100%, dos quais espera-se alguma resposta-efeito quanto à toxicidade da solução-teste.

Figura 50 - Teste do efeito subagudo em organismos de *A. Cepa* em contato com o efluente após o tratamento com a casca de ovo.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os resultados da ANOVA corroboraram com a perceptiva anteriormente formulada. Neste sentido, observou-se que na distribuição amostral referente aos dados do peso médio da espécie, foram necessários ajustes para confirmar que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, reduzindo o intervalo de confiança para 75% (Tabela 38A). Os dados experimentais do comprimento médio da *A. Cepa* demonstraram que $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$ (Tabela 38B). Estes resultados indicaram que não há evidências suficientes para a rejeição de H_0 . Assim, considerando a baixa probabilidade do aceite da hipótese alternativa, acredita-se que o efluente não proporcionou uma resposta-efeito sobre o organismo-teste.

Tabela 38 - Análise de variância dos dados experimentais referentes aos testes de fitotoxicidade em *Allium Cepa L.* mediante exposição com o efluente tratado - ANOVA dos valores obtidos A) no peso médio e no; B) comprimento médio das raízes.

A							
Peso médio / <i>Allium Cepa L.</i> – Efluente tratado							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	0,000180	4	0,0000450	1,56309	1,44	<0,25	0,21628
Sedimentos	0,000690	24	0,0000288				
Total	0,00087	28					

B							
Comprimento médio / <i>Allium Cepa L.</i> – Efluente tratado							
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ^a		p ^c	Prob>F
				Cal	Tab ^b		
Regressão	677,614940	4	169,4037400	0,44069	1,44	<0,25	0,77796
Sedimentos	9225,833330	24	384,4097200				
Total	9903,44828	28					

^aTeste de Fisher ou teste F; | ^bvalores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (1978); | ^c p: probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Gomes (1954) reforça que o teste de Tukey só pode ser considerado quando o valor F for significativo. Esta afirmativa foi certificada nos bioensaios em *A. Cepa*. com o efluente tratado com a casca de ovo (Tabela 39). Conseqüentemente, foi denotado que não houveram diferenças significativas entre as médias dentro do intervalo de significância de 95% ($> 0,05$). Este resultado foi consistente com as análises anteriores, consolidando a suposição fomentada, relativa à resposta-efeito do organismo-teste mediante o contato com o efluente tratado.

Tabela 39 - Teste de Tukey em teste do efeito subagudo em *Allium Cepa L.* mediante o contato com o efluente tratado, considerando os valores amostrais: A) do peso e do; B) comprimento médio das raízes.

A Peso médio / <i>Allium Cepa L.</i> – Efluente tratado			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	p
25 - 0	0,00288	0,0031	0,882280000
50 - 0	0,00786	0,00325	0,1441200000
50 - 25	0,00498	0,00325	0,55196
75 - 0	0,00303	0,0031	0,8626900000
75 - 25	0,000146	0,0031	1
75 - 50	-0,004830	0,00325	0,5794
100 - 0	0,00463	0,0031	0,5751400000
100 - 25	0,00175	0,0031	0,97889
100 - 50	-0,003230	0,00325	0,85517
100 - 75	0,001600	0,0031	0,98469
B Comprimento médio / <i>Allium Cepa L.</i> – Efluente tratado			
Comparação entre os tratamentos	Diferença absoluta	Erro padrão da média	p
25 - 0	13,16667	11,31974	0,771590000
50 - 0	7,83333	11,87225	0,9630600000
50 - 25	-5,33333	11,87225	0,99103
75 - 0	12,66667	11,31974	0,7950400000
75 - 25	-0,500000	11,31974	1
75 - 50	4,833330	11,87225	0,99383
100 - 0	9,66667	11,31974	0,9106400000
100 - 25	-3,5	11,31974	0,99787
100 - 50	1,833330	11,87225	0,99986
100 - 75	-3,000000	11,31974	0,99883

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Em suma, não houveram evidências suficientes para refutar a hipótese nula. Assim como, não foi possível dimensionar os efeitos

tóxicos sobre a *A. Cepa*. mediante o contato com o efluente após tratamento com o biorresíduo. Estatisticamente, em decorrência dos dados amostrais apresentarem um nível de significância abaixo do estipulado de 95%, foi possível presumir que não houveram diferenças estatisticamente expressivas entre as amostras. Desta forma, no que concerne o teste subagudo em *A. Cepa*, não é válido afirmar que o efluente foi tóxico ou não para a espécie bioindicadora, devido à falta de variabilidade entre as amostras/concentrações.

4.7.4 Conclusões preliminares – Estudos toxicológicos

Este estudo foi substancial para a compreensão da capacidade do efluente, antes e após ensaios de tratamento com o biorresíduo, de causar efeitos tóxicos aos organismos-teste. Para tanto, a variabilidade de espécies utilizadas proporcionou uma visão sistêmica acerca do potencial tóxico dos efluentes. Diante deste aspecto, algumas conclusões prévias podem ser mencionadas, entre as quais:

- Em ensaios para análise do efeito agudo em *Artemia sp.* foi evidenciada a elevada toxicidade da água ácida do RS, com $CL_{(50; 24h)} = 22,48\%$; já os testes com o efluente após tratamento pelo biorresíduo, demonstraram uma redução considerável da toxicidade, apresentando uma $CL_{(50; 24h)} = 93,75\%$;
- Os testes para análise do efeito subagudo em *L. sativa* revelaram que a AIDAM foi tóxica para o organismo-teste, evidenciado pela redução do crescimento radicular da espécie; em contrapartida, nos ensaios com o efluente tratado, observou-se uma redução da toxicidade (em comparação com a água do fluvial impactada por DAM); embora não seja possível afirmar, pois testes mais concludentes devem ser realizados para confirmar o pressuposto, foi evidenciado um aumento no tamanho das raízes em comparação com o controle negativo e a concentração 100%; acredita-se que este aspecto favorável pode estar associado à remoção do íon Al^{3+} presente na AIDAM, e pela presença do Ca^{2+} (macronutriente para as plantas) e do Mn (micronutriente) no efluente tratado;
- Os ensaios em *A. Cepa*. em testes com o efluente ácido do RS, remeteram a elevada toxicidade do efluente para o organismo-teste; revelado pela redução no crescimento das raízes; em face a esta perspectiva, os testes com o efluente tratado não foram considerados estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança de 95%;

desta forma, não foi possível concluir se o efluente causa ou não efeitos tóxicos para a espécie bioindicadora.

- Em conclusão, o tratamento da AIDAM com CO leva a uma muito significativa redução da toxicidade do efluente.

4.8 ANÁLISE DA SUSTENTABILIDADE DO PROCESSO DE TRATAMENTO

A estreita relação entre o “desenvolvimento” e a “sustentabilidade” abre caminhos para uma perspectiva ampla em torno da preservação dos recursos naturais. Esta consideração é baseada no uso intensivo destes recursos, muitos dos quais finitos, nos mais variados meios de produção. No entanto, a dimensão da questão ambiental é muito mais abrangente, não sendo limitada apenas na relação de dependência entre matéria-prima e produto. Assim, inclui-se ainda neste contexto, a qualidade – de todas as formas - de vida e o bem-estar social.

Desta forma, o olhar sistêmico sobre as inter-relações entre os compartimentos ambientais se torna fundamental para a compreensão da dinâmica ambiental. É a partir desta conjuntura que os preceitos do “desenvolvimento sustentável” são baseados. O desenvolvimento sustentável engloba os aspectos ambientais, sociais/ culturais e econômicos, interagindo ao modo que proporcione o equilíbrio dinâmico do ambiente.

É com base nestes pressupostos que esta pesquisa foi fundamentada, considerando a viabilidade econômica (utilização de materiais de baixo custo), a importância ambiental (preservação de mananciais d’água, valorização de resíduos, redução da exploração dos recursos naturais, entre outras) e relevância social (benefícios para população por meio da redução dos conflitos pelo uso da água, garantindo o acesso equânime, quantitativo e qualitativo do recurso).

Diante deste aspecto, o objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o potencial de materiais residuais – atualmente sem valor agregado – no tratamento da água impactada por drenagem ácida de mineral, visando o seu aproveitamento para o uso secundário não potável.

4.8.1 Aproveitamento da água fluvial para fins secundários não potáveis

A Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997, conhecida como a “Lei das águas”, instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH). A PNRH estabelece como objetivo, em seu Art. 2º, inciso I, “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” (BRASIL, 1997). Diante do exposto, fica evidente a necessidade de medidas de remediação, controle e preservação dos corpos hídricos. A remediação de ambientes alterados é uma possibilidade sustentável frente a elevada demanda, especialmente, em decorrência do preocupante cenário hídrico da região carbonífera. No caso do RS, um corpo hídrico altamente impactado pela atividade de mineração de carvão, esta técnica contribui para a minimização da pressão sobre os mananciais de água, garantindo o melhor gerenciamento dos recursos.

A Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, designa sobre a classificação dos corpos d’água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (BRASIL, 2005a). Esta classificação é com base nos usos preponderantes, em decorrência de demandas mais ou menos exigentes. Desta forma, a Resolução do CONAMA 357/2005 fornece um caminho norteador acerca do valor máximo permitido (VMP) dos parâmetros para cada um dos enquadramentos dos corpos hídricos.

O sistema de tratamento da RS com o biorresíduo da CO, se mostrou eficiente na remoção dos íons Fe, Al e Mn e no incremento do pH (Tabela 40). Em contraste, a concentração de sulfato, não apresentou modificações após ensaios de tratamento; indicando que a calcita_(biogênica) da CO, nas condições testadas, não é um material adequado para remoção deste contaminante. Acredita-se que uma nova etapa de tratamento, utilizando bactérias-redutoras do sulfato em atmosfera de nitrogênio, poderia auxiliar na remoção do poluente presente na água impactada do RS. No entanto, ressalta-se que o sistema de tratamento proposto reduziu consideravelmente a presença de contaminantes no efluente, além de promover o aumento do pH a níveis aceitos pela norma. Assim, os demais parâmetros, salvo o sulfato, atingiram os valores máximos permitidos (VMP) pela norma no concerne a classificação para o enquadramento de corpos d’água de classe III.

Tabela 40 - Resultados dos ensaios de tratamento I e II (efluente final) da AIDAM, associado aos valores máximos permitidos (VMP) pela Resolução do CONAMA 357/2005.

Parâmetro	Rio Sangão ^e	Tratamento I ^f	Tratamento II ^g	Classes - CONAMA 357/2005			
				1	2	3	4
pH	3,5±0,1	7,6±0,1	7,8±0,1	6,0 - 9,0			
Fe (mg.L ⁻¹)	25,0±0,1	0,01±0,00	0,00±0,00	0,3	0,3	5,0	NC ^d
Al (mg.L ⁻¹)	16,50±0,71	0,01±0,00	0,00±0,01	0,1	0,1	0,2	NC ^d
Mn (mg.L ⁻¹)	1,4±0,1	1,2±0,1	0,5±0,0	0,1	0,1	0,5	NC ^d
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	340±0	330±0	335±7	250	250	250	NC ^d
Cor verdadeira (PtCo) ^a	16±1	1,5±0,7	6±1	I ^c	75	75	NC ^d
Cor aparente (PtCo) ^a	113±1	710±0	188±1	NC ^d	NC ^d	NC ^d	NC ^d
Turbidez (FAU) ^b	60±3	192±2	56±1	40	100	100	NC ^d
DBO (mg.L ⁻¹)	<2	-	3	3	5	10	NC ^d
DQO (mg.L ⁻¹)	115	-	43	NC ^d	NC ^d	NC ^d	NC ^d

^a unidade para análise de cor, correlato à escala de platina-cobalto em mg PtCo.L⁻¹ | ^b representa o “UNT” ou “FAU” – *Formazin Attenuation Units* | ^c Cor verdadeira para águas de classe I, deve ser do nível da cor natural do corpo hídrico | ^d Não consta na normal o valor de referência | ^e referente à coleta da água fluvial, com parâmetros físico-químicos análogos aos testes toxicológicos | ^f correlato ao tratamento direto da AIDAM, considerando o teste em regime de batelada | ^g menção ao tratamento complementar da AIDAM e referente ao efluente final.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De fato, ao longo dos anos a demanda por esta riqueza natural aumentou consideravelmente. Os usos múltiplos da água geram conflitos e pressões sobre os mananciais de água. Os diversos usos da água no Brasil estão centrados na irrigação de lavouras, indústrias, abastecimento público, geração de energia, mineração, navegação, turismo e dessedentação de animais. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2018a), os usos múltiplos da água podem ser divididos em consultivos e não consultivos, dependendo da finalidade; ou seja, classifica-se como uso consultivo aqueles que retiram a água do manancial para suprir sua necessidade (e.g., irrigação, abastecimento humano e animal, indústrias, etc.); já o uso não consultivo envolve o consumo indireto da água (e.g., pesca, geração de energia elétrica, lazer, etc.).

A Resolução do CONAMA 357/2005, conforme já mencionado, direciona os usos preponderantes conforme à qualidade. Diante desta perspectiva, atribui-se, da ordem de maior para menor exigência de destinação (especial → classe 4), sendo este aspecto associado a alta e a baixa qualidade do recurso, respectivamente. Assim, como observado no Quadro 11, as águas de pior qualidade podem ser aproveitadas em usos menos exigentes, desde que não prejudique a qualidade do recurso.

Destarte, e com base nos resultados encontrados nos ensaios de tratamento, acredita-se no potencial do efluente para o uso secundário não potável - após remoção/redução do sulfato - em usos pretendidos para classe III. As águas classificadas como classe III são aptas para o uso na irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras. Dentre as culturas cerealíferas, a mais cultivada é o arroz. A AMESC (Associação dos Municípios do Extremo Sul Catarinense), localizada na região de confluência da água impactada por DAM objeto deste estudo, possui uma área destinada para o cultivo grão, conforme dados de 2011, de cerca de 58,8% (~ 49,7 mil hectares de área total cultivada) (GARCIA et al., 2015). Estes dados incentivam e impulsionam a busca por sistemas de aproveitamento da água utilizando materiais de baixo custo, especialmente, em virtude da elevada demanda pelo setor da orizicultura e pelas características dos rios da região (severamente impactados, principalmente, pela atividade de mineração). O sistema de tratamento proposto é uma alternativa sustentável frente a esta problemática.

Assim, cresce a urgência por medidas alternativas e incentivos ao uso racional dos recursos hídricos. A irrigação, por exemplo, é apontada como a maior consumidora do recurso. A ANA (2018b), em levantamento realizado em 2017, estimou que o setor de irrigação retira cerca de 1.083,6

m³/s, consome 792,1 m³/s e retorna para o manancial apenas 291,5 m³/s, estes dados são considerados preocupantes do ponto de vista, quali/quantitativo.

Quadro 11 - Classificação dos corpos hídricos quanto aos seus usos preponderantes – O “X” representa a classe máxima exigida para o uso pretendido e o símbolo “•” associa que a destinação também pode ser atribuída à classe, indicando o mínimo requerido.

Usos pretendidos	CONAMA 357/2005				
	Classes - Água doces				
	Especial	I	II	III	IV
Abastecimento para consumo humano.	X ^a	X ^b	X ^c	X ^d	
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.	X				
Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.	X				
Proteção das comunidades aquáticas.	•	•	X		
Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho.	•	•	X		
Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.	•	X			
Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.	•	X			
Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.	•	•	X		
Aquicultura e à atividade de pesca.	•	•	X		
Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.	•	•	•	X	
Pesca amadora, recreação de contato secundário, dessedentação de animais.	•	•	•	X	
Navegação.	•	•	•	•	X
Harmonia paisagística.	•	•	•	•	X

^a Especial –abastecimento para consumo humano, com desinfecção; ^b classe I - abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; ^c classe II - abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; ^d classe III - abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

Fonte: Adaptado de BRASIL (2005).

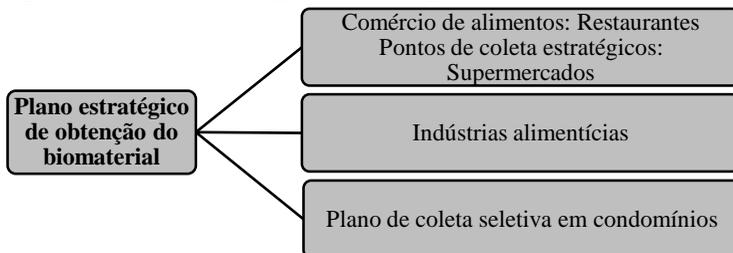
4.8.2 Valorização de resíduos

A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, sendo considerada um marco importante sobre a regulamentação de resíduos no país. Esta legislação estabeleceu importantes critérios para responsabilidade compartilhada e o ciclo de vida dos produtos (BRASIL, 2012). Os objetivos da PNRS incentivam a introdução de usos mais nobres para os resíduos, em especial, para a implantação de coleta seletiva, o reuso, a reciclagem e o aproveitamento energético dos resíduos.

A valorização dos resíduos é uma estratégia importante que colabora para a gestão e o gerenciamento de recursos. Segundo dados da ABRELPE (Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), em 2016, cerca 58,4% (ou 41,7 milhões de toneladas) foram dispostos em aterros sanitários, e 41,6% (ou 29,7 milhões de toneladas) foram enviados para lixões ou aterros controlados (ABRELPE, 2017).

Um plano estratégico para coleta do biorresíduo utilizado neste estudo, pode ser obtido por meio de parcerias público/privadas. Um esboço da obtenção plausível do biomaterial depende de atores engajados na causa (Figura 51). É claro, que outros estudos, como o de viabilidade financeira e técnica, análise e caracterização do resíduo após tratamento (de acordo com a NBR 10.004/2004).

Figura 51 - Plano estratégico de obtenção do biomaterial.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

- *Conclusões em relação com o objetivo (i):*

Todas as CCA_s (CCA_{300°C}, CCA_{400°C} e CCA_{500°C} e CCA_{600°C}) demonstraram uma ótima eficiência na remoção do íon Fe, provavelmente via mecanismo de sorção; a ordem de eficiência foi de CCA_{600°C} (~94%)>CCA_{500°C}>CCA_{400°C}>CCA_{300°C}. As CCAs não foram eficientes no incremento do pH e na remoção do íon Al, constatando-se também a liberação de íon Mn ao meio, provavelmente devido à desestruturação do material, em maior extensão quanto maior a temperatura de calcinação do biossorvente e o tempo de contato deste com a AIDAM. A CO apresentou ótimos resultados nos ensaios iniciais, tanto na redução da acidez como na remoção dos íons Fe e Al. Desta forma, foi selecionada a CO *in natura* para compor os testes subsequentes. Os testes preliminares evidenciaram a necessidade de um tratamento complementar para redução da concentração do íon Mn (tratamento II), consistente no tratamento do efluente do primeiro tratamento (tratamento I) com CO adicional.

- *Conclusões em relação com o objetivo (ii):*

O estudo morfológico da CO *in natura* mostrou que as partículas da CO apresentaram uma distribuição monomodal, homogênea e de tamanho uniforme. A análise de BET revelou que a estrutura do biomaterial é macroporosa, com área superficial de 5,692 m².g⁻¹. A análise comparativa das micrografias, antes e após saturação da CO com íons metálicos, evidenciou uma modificação clara na estrutura do biomaterial, possivelmente associado ao contato com a água ácida do RS, que propiciou a formação de uma estrutura com rachaduras. A análise do EDS, apontou a presença do Ca²⁺ na superfície da CO *in natura* e saturada por metais. Após saturação, foi observada a presença dos íons Fe>Al>Mn, nesta ordem de magnitude. O FTIR, expressou picos característicos referentes às bandas vibracionais do carbonato, ligações C-O e presença de aminas, típicas da composição da membrana de involucro.

- *Conclusões em relação com o objetivo (iii):*

De acordo com o planejamento fatorial 2², os resultados do tratamento I da AIDAM reportaram que nenhum dos fatores analisados

(i.e., dose e velocidade de agitação) foram significativos para remoção do íon Fe; em contrapartida, tanto para remoção do íon Al como no incremento do pH, verificou-se que a dose da casca de ovo influencia significativamente, apresentando um efeito positivo. A ANOVA, corroborou com os resultados anteriores do íon Fe, indicando que o modelo não é preditivo; para o íon Al e o aumento do pH, o modelo apresentou nível de significância de 90% e 95%, respectivamente. As melhores condições para o tratamento I foram estimadas em 6,59 g.L⁻¹ de casca de ovo e agitação de 95 rpm. No tratamento II da AIDAM, tanto a dose como a agitação foram significativas para a remoção do íon Mn, indicando um efeito positivo das variáveis sobre a resposta. A ANOVA determinou que o modelo é válido dentro do intervalo de confiança de 95%. Assim, as melhores condições foram estimadas dentro da faixa de estudo, sendo determinada a dose de 28 g.L⁻¹ de casca de ovo e agitação de 280 rpm.

- *Conclusões em relação com o objetivo (iv):*

A remoção do Fe nos ensaios isotérmicos foi fortemente influenciada pela presença do Al. O mecanismo predominante do processo de redução da concentração dos íons no tratamento I foi atribuído a precipitação química na forma de hidróxidos de Fe e Al, em virtude do aumento do pH. Em contraste, a redução da concentração do Mn foi associada a mecanismos de sorção, possivelmente via troca iônica entre o Ca²⁺ (presente no biorresíduo) e o Mn. A validação do modelo de Langmuir nos estudos referentes ao Fe indicou a influência da sorção química. As capacidades máximas de sorção encontradas dos íons Fe e Mn, foram, respectivamente, de 10,448 mgFe.g⁻¹ casca de ovo e 0,010 mgMn.g⁻¹ casca de ovo, valores em consonância com a literatura. Na análise de multicomponentes em uma solução sintética, verificou-se a forte influência da presença de outros íons na remoção do Fe e, principalmente, do Mn.

- *Conclusões em relação com o objetivo (v):*

No tratamento I, verificou-se que o Al apresenta rápida remoção, seguido do íon Fe, que teve sua remoção influenciada pela presença do Al. O pH exerceu uma forte influência na remoção dos íons no tratamento direto da AIDAM, relacionada com a presença do CaCO₃ como agente

neutralizador. O mecanismo de sorção deve provavelmente ter contribuído para remoção dos íons, especialmente, antes de atingir o pH de precipitação característico de cada cátion. O tempo de contato ótimo foi determinado em 1.440 min., considerando a necessidade de remover os íons Fe e Al, para que a eficiência do tratamento II, obtivesse resultados satisfatórios de redução da concentração do Mn.

No tratamento II, acredita-se que o mecanismo dominante na redução da concentração do íon Mn foi sorção, considerando a redução da concentração do íon antes de atingir o pH de precipitação do cátion. Nas condições testadas, a CO não conseguiu remover completamente o íon Mn presente na solução, embora os padrões legais de Mn para água de classe III foram atingidos ($< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) após 240 min de tratamento. Porém, o tempo de contato ideal entre sorvente/sorvato foi determinado em 1.440 min em virtude da complexa dinâmica do ambiente aquático passível de sofrer variações na concentração. O modelo cinético que apresentou os melhores ajustes foi o de pseudo-segunda ordem para a remoção dos três íons objeto de estudo.

- *Conclusões em relação com o objetivo (vi):*

Os estudos toxicológicos demonstraram uma redução significativa da toxicidade do efluente em testes utilizando os organismos de *Artemia sp.* e *L. sativa*. Em *A. Cepa*, não foi possível constatar o efeito sobre a espécie bioindicadora, pois os resultados não demonstraram variações estatisticamente significativas dentro do intervalo de confiança de 95%.

- *Conclusões em relação com o objetivo (vii):*

Do estudo efetuado, deduz-se que o tratamento proposto é adequado para a remediação de AIDAM, fornecendo água dentro dos padrões adequados para o uso não potável, considerando os parâmetros avaliados. Assim, destaca-se o caráter duplamente sustentável do sistema de tratamento proposto, que permitiu o uso da água fluvial impactada ao mesmo tempo em que valoriza um material residual, no momento sem valor agregado. A valorização dos resíduos reduz a exploração dos recursos naturais para obtenção de materiais com as mesmas propriedades, contribui para a gestão dos resíduos sólidos, aumenta a vida útil dos aterros sanitários e garante a destinação/disposição ambientalmente adequadas dos materiais.

CAPÍTULO VI – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados, com o objetivo de prosseguir com estudos referentes ao potencial de biorresíduos no tratamento de águas fluviiais impactadas pela mineração de carvão, algumas sugestões são apresentadas para trabalhos futuros:

- Analisar o potencial da cinza da casca de arroz oriunda das indústrias de beneficiamento do grão, para outros sistemas ou condições de tratamento, utilizando efluentes oriundos de processos industriais, especialmente, contendo elevadas concentrações de Fe;
- Efetuar ensaios em fluxo contínuo descendente com biomaterial selecionado neste estudo, com base na técnica de Extração em Fase Sólida (EFS);
- Avaliar o potencial do efluente após tratamento para fins de irrigação de culturas, especialmente, do arroz irrigado;
- Efetuar ensaios com o intuito de averiguar o efeito crônico e a genotoxicidade do efluente antes e após o tratamento com a casca de ovo;
- Desenvolver ensaios com a finalidade de averiguar a remoção do teor de sulfato presente na AIDAM;
- Elaborar um Estudo de Viabilidade Econômica e Financeira, correlacionando este método de tratamento com os sistemas de remediação e neutralização do efluente ácido já consagrados;
- Efetuar um estudo de viabilidade técnica do sistema de tratamento em escala real;
- Propor, mediante à análise das propriedades do biorresíduo após ensaios de tratamento, a recuperação de metais ou uma destinação final ambientalmente adequada do resíduo ou a disposição final apropriada dos rejeitos, conforme designa a Política Nacional dos Resíduos Sólidos.

REFERÊNCIAS

- ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A.A.; SAYED, F.A.; ALMEDOLAB, A. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring**, v. 6, p. 176–183, 2016.
- ABO-EL-ENEIN, S.A.; EISSA, DIAFULLAH, A.A.; RIZK, M.A.; MOHAMED, F.M. Removal of some heavy metals ions from wastewater by copolymer of iron and aluminum impregnated with active silica derived from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 574–579, 2009.
- ABOUL-KASSIM, T.A.; SIMONEIT, B.R. Sorption/Desorption of organic pollutants from complex mixtures: Modeling, kinetics, experimental techniques and transport parameters. In: ABOUL-KASSIM, T.A.; SIMONEIT, B.R. (Eds.). **Pollutant-solid phase interactions: Mechanism, chemistry and modeling**. Heidelberg: Springer, 2001.
- ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual da ABPA**. São Paulo: ABPA, 2017.
- ABRELPE, Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2016**. São Paulo: ABRELPE, 2017.
- ACHARYULU, S.R.; PRAKASH, P.N.; SUDHA, P.N.; RENGANATHAN, N.G. Separation of chromium and copper from wastewater using poly acrylonitrile blended chitosan. **Der Pharma Chemica**, v. 5, n. 6, p. 28–40, 2013.
- AHMAD, M.; USMAN, A.R.A.; LEE, S.S.; KIM, S.C.; JOO, J.H.; YANG, J.E.; OK, Y.S. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 198–204, 2012.
- ALEXANDRE, N.Z. Diagnóstico ambiental da região carbonífera de Santa Catarina: Degradação dos recursos naturais. **Revista tecnologia e ambiente**, p. 35–50, 1999.

_____. **Análise integrada da qualidade das águas da bacia do Rio Araranguá (SC)**. 2000. 297 f. Dissertação (mestrado em geografia), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2000.

ALEXANDRE, N.; GALATTO, S.L.; PEREIRA, J.L.; PEREIRA, J.R.; BACK, A.J. Qualidade da água e do sedimento do Rio Sangão. II Congresso internacional de hidrossedimentologia. **Anais...Foz do Iguaçu** - PR: 2017.

ALI, M.C. Exploring the potential of integration quality assessment system in construction (Classic) with ISO 9001 quality management system (QMS). **International Journal for Quality Research**, v. 8, n. 1, p. 73–86, 2014.

AMANO, E. Increase in lettuce (*Lactuca sativa* L) production by foliar calcium application. Increase in lettuce (*Lactuca sativa* L) production by foliar calcium application. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.16, n. 10, p. 161-167, 2016.

ANA, Agência Nacional de Águas. **Outros usos — Agência Nacional de Águas**. 2018. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/usos-da-agua/outros-usos>>. Acesso em: 4 dez. 2018a.

_____. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2018: informe anual**. 2018. Brasília. Disponível em: <www.ana.gov.br>. Acesso em: 4 dez. 2018b.

ANACLETO, L.R.; ROBERTO, M.M.; MARIN-MORALES, M.A. Toxicological effects of the waste of the sugarcane industry, used as agricultural fertilizer, on the test system *Allium cepa*. **Chemosphere**, v. 173, p. 31–42, 2017.

ANDREOLA, F.; MARTÍN, M.I.; FERRARI, A.M.; LANCELLOTTI, I.; BONDIOLI, F.; RINCÓN, J.M.; ROMERO, M.; BARBIERI, L. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, p. 5427–5435, 2013.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Matriz de energia elétrica**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>>. Acesso em: 3 abr. 2018.

ANGELIS, G.; MEDEGHINI, L.; CONTE, A.M; MIGNARDI, S. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1497–1506, 2017.

ANTIOHOS, S.K.; PAPADAKIS, V.G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 20–27, 2014.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand. (Dichromate Oxygen Demand) of Water. D1252-95**. 20. ed. Washington DC: American Public Health Association, 1999.

_____. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 5210 Biochemical Oxygen Demand (BOD)**. Washington DC: American Public Health Association, 2001.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, 2006.

ARAGÃO, M.A.; ARAÚJO, R.P.A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In: ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 3, p. 171–179, 2002.

ARSLAN, Y.E.; ARSLAN, T.S.; DERKUS, B.; EMREGUL, E. Fabrication of human hair keratin/jellyfish collagen/eggshell-derived hydroxyapatite osteoinductive biocomposite scaffolds for bone tissue engineering: From waste to regenerative medicine products. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 154, p. 160–170, 2017.

ARUNLERTAREE, C.; KAEWSOMBOON, W.; KUMSOPA, A.; POKETHITIYOOK, P.; PANYAWATHANAKIT, P. Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 857–868, 2007.

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry: Thermodynamics, structure, and change**. New York: W.H Freeman and Company, 2014.
- BA, D.; BOYACI, I.H. Modeling and optimization i: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 836–845, 2007.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In: GUNTHER, F.A.; GUNTHER, J.D. (Eds.). **Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides**. New York: Springer-Verlag New York Inc., 1970.
- BAIRD, C; CANN, M. **Química ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BAKAR, R.A.; YAHYA, R.; GAN, S.N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189–195, 2016.
- BAL'ZHINIMAEV, B.S.; PAUKSHTIS, E.A.; TOKTAREV, A.V.; KOVALYOV, E.V.; YARANOVA, M.A.; SMIRNOV, A.E.; STOMPEL, S. Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 70–77, 2019.
- BALÁŽ, M.; BUJNÁKOVÁ, P.; BALÁŽ, A.; ZORKOVSKÁ, Z. BRIANCIN, J. Eggshell biomaterial: Characterization of nanophase and polymorphs after mechanical activation. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 6, p. 1597–1608, 2015.
- BANERJEE, S.; BARMAN, S.; HALDER, G. Sorptive elucidation of rice husk ash derived synthetic zeolite towards deionization of coalmine waste water: A comparative study. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 5, p. 137-151, 2017.
- BARROS, S.B.M.; DAVINO, S.C. Avaliação da toxicidade. In: OGA, S.; CAMARGO, M.M.A.; BATISTUZZO, J.A.O. (Eds.). **Fundamentos de toxicologia**. 3 ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2008.
- BARTLETT, R. Manganese redox reactions and organic interaction in solis. In: GRAHAN, R.D.; HANNAM, R.; UREN, N. (Eds.). **Manganese in Soils and Plants**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1988.

BARUAH, B.P.; SAIKIA, B.K.; KOTOKY, P.; RAO, G.P. Aqueous leaching on high sulfur sub-bituminous coals, in Assam, India. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1550–1555, 2006.

BARUAH, M.K.; GOGOI, P.C. A new form of sulphur in coal: The discovery of an iron-sulphur coordination compound. **Fuel**, v. 77, n. 9–10, p. 979–985, 1998.

BATISTA, N.J.C.; CAVALCANTE, A.A.C.M; OLIVEIRA, M.G.; MEDEIROS, E.C.N.; MACHADO, J.L.; EVANGELISTA, S.R.; DIAS, J.F.; SANTOS, C.E.I.; DUARTE, A.; SILVA, F.R.; SILVA, J.. Genotoxic and mutagenic evaluation of water samples from a river under the influence of different anthropogenic activities. **Chemosphere**, v. 164, p. 134–141, 2016.

BAUER, R.A. **Mine Subsidence in Illinois: Facts for Homeowners**. Champaign: Illinois departament of natural resources, 2006.

BERGNA, H.E. The colloid chemistry of silica. In: COMSTOCK, M. J. (Ed.). **Advances in chemistry of Silica**. Washington: American Chemical Society, 1994.

BERLIN, M.; ZALUPS, R.K.; FOWLER, B.A. Mercury. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005.

BERNARDI, F.; ZADINELO, I.V.; ALVES, H.J.; MEURER, F.; DOS SANTOS, L.D. Chitins and chitosans for the removal of total ammonia of aquaculture effluents. **Aquaculture**, v. 483, p. 203–212, 2018.

BJERREGAARD, P.; ANDERSEN, O. Ecotoxicology of metals: Sources, transport, and effects in the ecosystem. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005.

BJØRKLUND, G.; DADAR, M.; MUTTER, J.; AASETH, J. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. **Environmental Research**, v. 159, p. 545–554, 2017.

BLANCO-GUTIERREZ, V.; DEMOURGUES, A.; JUBERA, V.; GAUDON, M. Eu(III)/Eu(II)-doped (Ca_{0.7}Sr_{0.3}) CO₃ phosphors with vaterite/calcite/aragonite forms as shock/ temperature detectors. **Journal of materials chemistry C**, v. 2, p. 9969–9977, 2014.

BORBA, R.F. Carvão Mineral. **Balanco Mineral Brasileiro**, n. 1, p. 1–19, 2001.

BORTOLOTTI, T.; SAVI, G.D.; PICH, C.T. Influência da mineração de carvão na toxicidade das águas superficiais do Rio Molha, Urussanga, SC. **Tecnologia e ambiente**, v. 13, p. 1-16, 2013.

BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. **The annals of mathematical statistics**, 1956.

BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S.; HUNTER, W.G. **Statistics for experimenters: Design, innovation, and discovery**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1978.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. BP Statistical Review of World Energy 2017. **British Petroleum**, p. 1–52, 2017.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 1988.

_____. Decreto nº 85.206, de 25 de setembro de 1980. Altera o artigo 8º do decreto nº 76.389, de 3 de outubro de 1975, que dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição industrial. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 1980.

_____. Decreto-Lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967. Dá nova redação ao Decreto-Lei nº 1.985, de 29 de janeiro de 1970. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 1967.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 1, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental, Brasília, 1986.

_____. Decreto- Lei nº 97.632, de 10 de abril de 1989. Dispõe sobre a regulamentação do artigo 2º, inciso VIII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 1989.

_____. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 1997.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Brasília, 2005a.

_____. Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH. Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso não potável de água, e dá outras providências. Brasília, 2005b.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, 2011.

_____. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010 - Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS. 2. ed. Brasília: Biblioteca digital da câmara dos deputados, 2012.

BRASIL, J.L. et al. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 143–153, 2006.

BREZONIC, P.; ARNOLD, W. **Water chemistry: An introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems**. 1. ed. New York: Oxford - University Press, 2011.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia dos materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CAMARGO, C.E.O.; OLIVEIRA, O.F. Tolerância de cultivares de trigo a diferentes níveis de alumínio em solução nutritiva e no solo.

Bragantia - Revista científica do Instituto Agrônomo, v. 40, 1981.

CAO, Y.; WANG, K.; WANG, X.; GU, Z.; GIBBONS, W.; VU, H. Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 1–7, 2015.

CARONI, A.L.P.F. **Estudo de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. 2009. 145 f. Tese (doutorado em química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CARVALHO, J.; RIBEIRO, A.; GRAÇA, J.; ARAÚJO, J.; VILARINHO, C.; CASTRO, F. Adsorption process onto an innovative eggshell-derived low-cost adsorbent in simulated effluent and real industrial effluents. *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities 1st International Conference. Anais...*2011.

CARVALHO, J.; ARAUJO, J.; CASTRO, F. Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview. *Waste and Biomass Valorization*, v. 2, n. 2, p. 157–167, 2011.

CARVALHO, M.S.S.; CRUZ, N.M.C. Evolução da Vida. In: SILVA, C.R. (Ed.). **Geodiversidade do Brasil: Conhecer o passado para entender o presente e prever o futuro**. 1. ed. Rio de Janeiro: Companhia de pesquisa de recursos minerais - CPRM, 2008.

CASTILHOS, C. ; FERNANDES, F.R.A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. In: MINAS, V.I.G. et al. (Eds.). **Recursos minerais e sustentabilidade territorial: Grandes minas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa, 1999.

CERSOSIMO, M.G.; KOLLER, W.C. The diagnosis of manganese-induced parkinsonism. *Neurotoxicology*, v. 27, p. 340–346, 2006.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.M.; DEGIORGI, G.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011.

CONAGIN, A. Delineamentos compostos centrais ortogonais, rotacionais e divisíveis em blocos. *Bragantia*, p. 1–8, 1982.

COPE, W.G.; LEIDY, R.B.; HUDGSON, R. Classes of toxicants: Use classes. In: HODGSON, E. **A textbook of modern toxicology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1987.

CORDEIRO, C.M.M.; ESMALI, H. ANSAH, G.; HINCKE, M.T. Ovocalyxin-36 Is a Pattern Recognition Protein in Chicken Eggshell Membranes. *PLoS ONE*, v. 8, n. 12, p. 1-4, 2013.

CORRÊA, R. **Gestão dos conflitos socioambientais de subsidência de minas de carvão em Santa Catarina: Uma proposta de diretrizes ara suporte às negociações.** 2005. 142 f. Tese (doutorado em administração), Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2015.

DAI, L.; TAN, F.; LI, H.; ZHU, N.; HE, M.; ZHU, Q.; HU, G.; WANG, L.; ZHAO, J. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 70–74, 2017.

DAVIDSON, T.; KE, Q.; COSTA, M. Selected molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenicity. In: NORDBERG, G.F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals.** Copenhagen: Academic Press, 2005.

DAY, R.W.; QUINN, G.P. Comparisons of Treatments After an Analysis of Variance in Ecology. **Ecological Monographs**, v. 59, n. 4, p. 433–463, 1989.

DE BRITO, E.S.; PINTO, G.A.S.; BRUNO, L. M.; AZEREDO, H.M.C. A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: a determinação dos valores de pH e temperatura ótimos para a atividade enzimática. **VI Reunião Regional da SBBQ Nordeste**, p. 1–4, 2002.

DECLÉT, A.; REYES, E.; SUÁREZ, O.M. Calcium carbonate precipitation: A review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 87–107, 2016.

DEE, K.C.; PUELO, D.A.; BIZIOS, R. Protein-surface interactions. In: DEE, K.C.; PUELO, D.A.; BIZIOS, R. (Eds.). **An introduction to tissue-biomaterial interactions.** New York: John Wiley & Sons, 2002.

DELLA, V.P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir da casca de arroz.** 2005. 146 f. Tese (doutorado em engenharia de materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica industrial**, v. 10, n. 2, p. 904-916, 2005.

DIZAJ, S.M.; BARZEGAR-JALALI, M.; ZARRINTAN, M.H.; ADIBKIA, K.; LOTFIPOUR, F.; BARZEGAR, M.; ZARRINTA, M.H.; ADIBKIA, K.; LOTFIPOUR, F. Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 12, n. 10, 2015.

DONKIN, S.G.; OHLSON, D.L.; TEAF, C.M. Properties and effects of metals. In: WILLIAMS, P.L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S.M. (Eds.). **Principles of toxicology: Environmental and industrial applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

DU, K.; LIU, M.; PAN, Y.; ZHONG, X.; WEI, M. Association of circulating manganese levels with Parkinson ' s disease : A meta-analysis. **Neuroscience Letters**, v. 665, n. 77, p. 92–98, 2018.

DUBOIS, L.H.; ZEGARSKI, B.R.; NUZZO, R.G. Fundamental-Studies of the Interactions of Adsorbates on Organic-Surfaces. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America**, v. 84, n. 14, p. 4739–4742, 1987.

DUMONTELLE, P.B.; BRADFORD, S.C.; BAUER, R.A.; KILLEY, M.M. **Mine subsidence in Illinois: Facts for the homeowner considering insurance**. Champaign: State geological survey division, 1981.

DUTTA, M.; SAIKIA, J.; TAFFAREL, S.R.; WAANDERS, F.B.; DE MEDEIROS, D.; CUTRUNEO, C.M.N.L.; SILVA, L.F.O. Environmental assessment and nano-mineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage. **Geoscience Frontiers**, v.8, p. 1285-1297, 2017.

ELABBAS, S.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; PONS, M.N.; LECLERC, M.N.; OUZZANI, N. Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 589–595, 2016.

EMBRAPA. **Portal EMBRAPA: Estatísticas Brasil Ovos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas/ovos>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2017: Ano base 2016**. Rio de Janeiro: EPE, 2017.

- ERGÜLER, G.K. Investigation the applicability of eggshell for the treatment of a contaminated mining site. **Minerals Engineering**, v. 76, p. 10–19, 2015.
- ETIM, U.J.; EDUOK, U.M. Comparative sorption studies of some metal ions with animal shells. **Elixir Pollution**, v. 54, p. 12691–12699, 2013.
- EYSINK, G.G.J.; MORAES, R.P. Subsídios para manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. In: MELLO, J. W.; DIAS, L. E (Eds.). **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa: UFV, departamento de solos – Sociedade brasileira de recuperação de áreas degradadas, 1998.
- FABIAN, F.M. **Application of response surface methodology and central composite design for 5P12-RANTES expression in the Pichia pastoris System**. University of Nebraska-Lincoln, 2012.
- FAÉ, G.M.G.; PHILIPSEN, C.; BARD, E.K.; ZEN, L.D.; DE SOUZA, G. Rice husk bubbling fluidized bed combustion for amorphous silica synthesis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, 2016.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Livestock Primary - Databases**. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL>>. Acesso em: 8 abr. 2018.
- _____. December 2017 - Rice Markey Monitor. **Rice Market Monitor**, v. 20, n. 4, p. 1–27, 2017.
- FAULKNER, B.B.; SKOUSEN, J.G. Treatment of acid mine drainage by passive treatment systems. **Proceedings America Society of Mining and Reclamation**, p. 250–257, 1994.
- FENG, Q.; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, M.; SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 521–526, 2004a.
- FENG, Q.; LIN, Q.; GONF, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, n. 1, p. 1–8, 2004b.

FERNANDES, I.J.; SÁNCHEZ, F.A.L.; JURADO, J.R.; KIELING, A.G.; ROCHA, T.L.A.C.; MORAES, C.A.M.; SOUSA, V.C. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, 2017.

FERNICOLA, N.A.G.G.; BOHRER-MOREL, M.B.C.; BAINY, A.C.D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Coord.). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003.

FEROZE, N.; RAMZAN, N.; KHAN, A.; CHEEMA, I.I. Kinetic and equilibrium studies for Zn (II) and Cu (II) metal ions removal using biomass ash. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 33, n. 2, p. 139-146, 2011.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; DA SILVA, E.G.P.; DOS SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; SAVID, J.M.; DE ANDRADE, J.B.; BREITKREITZ, M.C.; JARDIM, I.C.S.F.; NETO BARROS, B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1, p. 2-14, 2007.

FERRO, A.C.; GUEDES, M. Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite using cuttlefish bone and chicken eggshell as calcium precursors. **Materials Science and Engineering: C**, v. 97, p. 124–140, 2019.

FILHO HOPPE, J.; GARCEZ, M.R.; MEDEIROS, M.H.F.; FILHO SILVA, L.C.P.; ISAIA, G.C. Reactivity assessment of residual rice-husk ashes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, p. 1–7, 2017.

FISKESJO, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 12, p. 99–112, 1985.

FISKESJÖ, G. The allium test - an alternative in environmental studies: The relative toxicity of metal ions. **Mutation Research**, v. 198, p. 243–260, 1988.

FLORES-CANO, J.V.; LEYYA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J.; LABRADA-DELGADO, G.J.; GUERRERO-CORONADO, R.M.; ARAGÓN-PINÃ, A. Sorption mechanism of Cd (II) from water solution onto chicken eggshell. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 682–690, 2013.

FLORES LÓPEZ, S.L.; MORENO, M.R.V.; HERNÁNDEZ, V.M.; TOVAR, R.G.; RANGEL, N.A.V.; PÉREZ, M.A.C.; ESPARZA, M.S.G. Effect of an external magnetic field applied in batch adsorption systems: Removal of dyes and heavy metals in binary solutions.

Journal of Molecular Liquids, v. 269, p. 450–460, 2018.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOWLER, B.A.; CHOU, C.H.S.; JONES, R.L.; CHEN, C.J. Arsenic. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005.

FRANCISCONI, M.; DE BONA, A.; SILVEIRA, F.Z.; GEREMIAS, R.; PICH, C.T. Use of coal mining waste for river water treatment and evaluation of this process using physicochemical parameters and bioassays. **Ecotoxicol. Environ. Contam.**, v. 8, p. 45–51, 2013.

FRANCO, D.S.P.; CINHA, J.M.; DORTZBACHER, G.F.; DOTTO, G.L. Adsorption of Co (II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 55–62, 2017.

FRANKLIN, M.L.; MORSE, J.W. The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solution and seawater. **Marine Chemistry**, v. 12, p. 241–254, 1982.

FREED, V.H.; MORRIS, R.O. **Environmental and other factors in the response of plants to herbicides**. Agricultural experiment station oregon State University Corvallis, 1967.

FREEMAN, C.L.; CUNHA, J.M.; DORTZBACHER, G.F.; DOTTO, G.L. Simulations of Ovocleidin-17 Binding to Calcite Surfaces and Its Implications for Eggshell Formation. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 8175–8183, 2011.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1906.

GARCIA, A.P.; VILLELA, F.A.; ROCHA, P.E.; OSMAR, L.; SCHUCH, B. Perfil do orizicultor do Extremo Sul Catarinense. In: **Produção técnico-científica em sementes**. Pelotas: Editora Santa Cruz, 2015.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J Chem Technol Biotechnol**, v.84, p. 13–28, 2008.

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 1, p. 23–42, 1996.

GEORGIEVA, V.G.; TAVLIEVA, M.P.; GENIEVA, S.D.; VLAEV, L.T. Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 219–226, 2015.

GEREMIAS, R.; PEDROSA, R.C.; BENASSI, J.C.; FÁVERE, V.T.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; MENEZES, C.T.B. Remediation of coal mining wastewaters using chitosan microspheres. **Environmental Technology**, v. 24, p. 1509–1515, 2003.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; MACAN, J.M.; PEDROSA, R.C.; LARANJEIRA, M.C.M.; SILVANO, J. Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions Al (III), Fe (III) and Mn (II) in acid mine drainage. **Environmental Technology**, v. 29, n. 8, p. 863–869, 2008.

GHASEMI, M.; NAUSHAD, M.; GHASEMI, N.; KHOSRAVI-FARD, Y. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2193–2199, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, S.N.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973–3993, 1960.

GILES, C.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 9797, n. 74, p. 755-765, 1974.

GIMENEZ, A.R. **Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão**. 2017. 143 f. Dissertação (mestrado em engenharia ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

GOMES, A.J.P.; FILHO ORLANDI, V. Riquezas minerais. In: SILVA, C.R. (Ed.). **Geodiversidade do Brasil: Conhecer o passado para entender o presente e prever o futuro**. 1. ed. Rio de Janeiro: Companhia de pesquisa de recursos minerais - CPRM, 2008.

GOMES, F.P. **A comparação entre médias de tratamentos na análise de variância**. São Paulo: Escola superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, 1954.

GOYER, R.; GOLUB, M.; CHOUDHURY, H.; HUGHES, M.; KENYOU, E.; STIFELMAN, M. **Issue paper on the human health effects of metals**. Washington: USEPA, 2004.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.

GUARATINI, T.; CARDOZO, K.H.M.; PAVANELLI, D.D.; COLEPICOLO, P.; PINTO, E. Toxicologia ambiental: Ecotoxicologia. In: OGA, S.; CAMARGO, M.M.A.; BATISTUZZO, J.A.O. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu Editora, 2008.

GUERRA, M.J.P. **Planejamento de experimentos para otimização de critérios de aceitação da calibração de instrumentos de medição**. 2015. 138 f. Dissertação (metrado em metrologia), Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

GURU, P.S.; DASH, S. Sorption on eggshell waste - A review on ultrastructure, biomineralization and other applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 49-67, 2014.

HACH. **DR/2010 spectrophotometer**: Procedures manual. 2000.

HADI, P.; BARFORD, J.; MCKAY, G. Synergistic effect in the simultaneous removal of binary cobalt-nickel heavy metals from effluents by a novel e-waste-derived material. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 140–146, 2013.

HAMILTON, R.M.G. Food structure the microstructure of the hen's egg shell -A short review. **Food Microstructure**, v. 5, n. 1, p. 99–110, 1986.

HAN, Y.S.; HADIKO, G.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 3–4, p. 541–548, 2005.

HÄNSCH, R.; MENDEL, R.R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). **Current Opinion in Plant Biology**, v. 12, n. 3, p. 259-266, 2009.

HE, J.; HONG, S.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y.S. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.19, p.2651–2656, 2010.

HINCKE, M.T.; NYS, Y.; GAUTRON, J.; MANN, K.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A. B.; MCKEE, M. D. The eggshell: Structure, composition and mineralization. **Frontiers in Bioscience**, v.17, p. 1266-1280, 2012.

HINRICHS, R.A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety Environmental Protection**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 20, p. 797–815, 2002.

HO, Y.S.; NG, J.C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, p. 189–232, 2000.

HODGSON, E. **A textbook of modern toxicology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1987.

HOEKSTRA, N.J.; BOSKER, T.; LANTINGA, E.A. Effects of cattle dung from farms with different feeding strategies on germination and initial root growth of cress (*Lepidium sativum* L.). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 93, n. 1–3, p. 189–196, 2002.

HORST, W.J. The physiology of manganese toxicity. In: GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J. **Manganese in Soils and Plants**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1988.

HÖSSJER, O. On the coefficient of determination for mixed regression models. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 138, p. 3022–3038, 2008.

- HUANG, C.K.; KERR, P.F. Infrared study of the carbonate minerals. **The American Mineralogist**, v. 4, p. 311-326, 1960.
- HUGHES, N.P.; WILLIAMS, R.J. An introduction to manganese biological chemistry. In: GRAHAN, R.D.; HANNAM, R.; UREN, N. (Eds.). **Manganese in Soils and Plants**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1988.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1 – 104. **IARC Monographs**, v. 7, n. 000050, p. 1–25, 2012.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola: Prognóstico da produção agrícola nacional para 2018. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, v. 30, 2017.
- IPAT/UNESC. **Projeto para o desassoreamento e revitalização do Rio Sangão**. Estudo simplificado EAS. Forquilha: IPAT, 2010.
- IUPAC. Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, 1982.
- _____. **IUPAC - Compendium of Chemical Terminology**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2014.
- JAMES, J.; RAO, M.S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochimica Acta - Elsevier Science Publishers B.V.**, v. 97, 1986.
- JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of the Total Environment**, v. 338, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 3–14, 2005.
- JOHNSON, K.S. Solubility of rhodochrosite ($MnCO_3$) in water and seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 1805–1809, 1982.
- KAMARI, A.; NAJIAH, S.; YUSOFF, M.; ABDULLAH, F.; PRANATA, W. Biosorptive removal of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: Adsorption and characterisation studies. **Biochemical Pharmacology**, v. 2, n. 4, p. 1912–1919, 2014.

KAPS, M.; LAMBERSON, W.R. **Biostatistics for animal science**. Cambridge: CABI Publishing, 2004.

KASTYUCHIK, A.; KARAM, A.; AİDER, M. Effectiveness of alkaline amendments in acid mine drainage remediation. **Environmental Technology and Innovation**, v.6, p. 49-59, 2016.

KETTA, M.; TŮAMOVÁ, E. Eggshell structure, measurements, and quality-affecting factors in laying hens: A review. **Czech Journal of Animal Science**, v. 61, n. 7, p. 299–309, 2016.

KLEIN, C.; COSTA, M. Nickel. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. Copenhagen: Academic Press, 2005.

KORIA, S.C. SteelMaking. Material Science and Engineering IIT Kanpur. [s.n]: 2016. Disponível em: <
<http://nptel.ac.in/courses/113104059/>>. Acesso em 20 abr. 2018.

KÖSE, T.E.; KIVANÇ, B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 34–39, 2011.

KRISHNARAO, R.V; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the Formation of Black Particles in Rice Husk Silica Ash. **Journal of European ceramic Society**, v. 21, p. 99-104, 2001.

LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 351–359, 2017.

LAKATOS, E.M.; MARCONI, M.A. **Metodologia Científica: Ciência e conhecimento científico, métodos científicos, teoria, hipóteses e variáveis**. São Paulo Editora Atlas S.A, 1991.

LANGÁRD, S.; COSTA, M. Chromium. In: NORDBERG, G.F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. Copenhagen: Academic Press, 2005.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc**, v. 345, p. 1361-1403, 1918.

LEME, D.M.; MARIN-MORALES, M.A. Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 682, p. 71-81, 2009.

LEVAN, M.D.; CARTA, G. Adsorption and Ion Exchange. In: PERRY, R. H. (Ed.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 2007.

LI, J.; NG, D.H.L.; MA, R.; ZUO, M.; SONG, P. Chemical Engineering Research and Design Eggshell membrane-derived $MgFe_2O_4$ for pharmaceutical antibiotics removal and recovery from water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 126, p. 123–133, 2017.

LIAO DEXIANG, D.; ZHENG, W.; LI, X.; YANG, Q.; YUE, X.; GUI, L.; ZENG, G. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 126-130, 2010.

LIBRALATO, G.; PRATO, E.; MIGLIORE, L.; CICERO, A.M.; MANFRA, L. A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 35–49, 2016.

LILJA, D.J. **Linear regression using R: An introduction to data modeling**. Minneapolis: University of Minnesota Libraries, 2016.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. Sussex: John Wiley & Sons, 1979.

LISON, D. Cobalt. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005.

LOMBARDI, A.T.; FERNANDEZ, M. Ecotoxicologia. In: NETO BATISTA, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M (Orgs.). **Poliuição marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

LÓPEZ PAMO, E.; ADUVIRE, O.; BARETTINO, D. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. **Boletín Geológico y Minero**, 2002.

LOW, M.J.D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, p. 267-312, 1960.

LOWENSTAM, H.A.; WEINER, S. **On Biomineralization**. New York: Oxford University Press, 1989.

MACAN, J.M.; TEIXEIRA, G.A.; PICH, C.T.; PEDROSA, R.C.; FÁVERE, V.T.; GEREMIAS, R. Avaliação da toxicidade de drenagem ácida de mina de carvão, utilizando parâmetros físico-químicos e bioensaios. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 10, p. 275-280, 2012.

MACEK, T.; MACKOVA, M. Potential of biosorption technology. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (Eds.). **Microbial Biosorption of Metals**. New York: Springer, 2011.

MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 81-88, 2004.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 210–223, 2006.

MARKHAM, E.C.; BENTON, A.F. The adsorption of gas mixtures by silica. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 1387, n. 1928, p. 497-507, 1931.

MARTÍNEZ, J.D; PINEDA, T.; LÓPEZ, J.P.; BETANCUR, M. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3846–3854, 2011.

MARTINS, M.C.; SANTOS, E.B.H.; MARQUES, C.R. First study on oyster-shell-based phosphorous removal in saltwater — A proxy to effluent bioremediation of marine aquaculture. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 605–615, 2017.

MASOUMI, A.; HEMMATI, K.; GHAEMY, M. Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water. **Chemosphere**, v. 146, p. 253–262, 2016.

MATEUS, N.B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001.

MCBRIDE, M.B. Chemisorption and Precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ Surfaces. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 693, 1979.

MCBRIDE, M.B. Chemisorption of Cd^{2+} on Calcite Surfaces. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 1, p. 26, 1980.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, INC., 1993.

MCKAY, G. The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon: Analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. **The Chemical Engineering Journal**, v. 27, n. 3, p. 187–196, 1983.

MCKAY, G.; AL-DURI, B. Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems: a modified procedure to obtain the correlative constants. **Chemical Engineering and Processing**, v. 29, n. 3, p. 133–138, 1991.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M.S.; SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents-III. Silica: Rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15-20, 1980.

MEJÍA, J.M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 133–139, 2016.

MELO, D.Q.; LIMA, A.C.A.; BARROS, A.L.; VIDAL, C.B.; RAULINO, G.S.C.; NASCIMENTO, R.F. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R.F. et al. (Eds.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A. Geoquímica da Drenagem Ácida. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. de (Eds.). **Recuperação de Áreas Degradadas**. Viçosa: UFV, 1998.

MEYER, B.; FERRIGNI, N.; PUTNAM, J.; JACOBSEN, L.; NICHOLS, D.; MCLAUGHLIN, J. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 05, p. 31–34, 1982.

MILBRADT, B.G.; MÜLLER, A.L.H.; SILVA, J.S.; LUNADI, J.R.; MILANI, L.I.G.; FLORES, E.M.M.; CALLEGARO, M.G.K.; EMANUELLI, T. Casca de ovo como fonte de cálcio para humanos: composição mineral e análise microbiológica. **Ciência Rural**, v. 45, p. 560–566, 2015.

MILIOLI, G.; POMPEO, M.; ALEXANDRE, N.Z.; CITADINI-ZANETTE, V. **A região sul do Estado de Santa Catarina**. 2004.

Disponível em:

<http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=76&Itemid=414>. Acesso em: 20 fev. 2018.

MIRZA, A.; KING, A.; TROAKES, C.; EXLEY, C. Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 40, p. 30–36, 2017.

MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R.K.; MITTAL, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 376–387, 2016.

MOHAN, D.; SHARMA, R.; SINGH, V.K.; STEELE, P.; PITTMAN, C.U. Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: Equilibrium uptake and sorption dynamics modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 900–914, 2012.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, p. 183–196, 2001.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 489–504, 2006.

MOHAN, D.; SINGH, K.P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. **Water Research**, v. 297, n. 2, p. 489–504, 2002.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSHY, A. A. (Ed.). **Hazardous materials and wastewater: Treatment, removal and analysis**. New York: Nova Science Publisher, 2007.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGERM G.C. **Estatística aplicada a probabilidade para engenheiros**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

MONTONE, R.C. **Bioacumulação e Biomagnificação**. Disponível em: <<http://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/811-bioacumulacao-e-biomagnificacao>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 673-680, 2016.

MUÑOZ, J.; GÓMEZ, A.; GREEN, A.J.; FIGUEROLA, A.J.; AMAT, F.; RICO, C. Phylogeography and local endemism of the native Mediterranean brine shrimp *Artemia salina* (Branchiopoda: Anostraca). **Molecular Ecology**, v. 17, n. 13, p. 3160-3177, 2008.

NAIR, D.G.; JAGADISH, K.S.; FRAAIJ, A. Reactive pozzolanas from rice husk ash: An alternative to cement for rural housing. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1062-1071, 2006.

NAIYA, T.K.; BHATTACHAYA, A.K.; MANDAL, S.; DAS, S.K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 1254-1264, 2009.

NAJA, G; VOLESKY, B. The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (Eds.). **Microbial Biosorption of Metals**. New York: Springer, 2011.

NASCIMENTO, F.M.F.; MENDONÇA, R.M.G.; MACÊDO, M.I.F.; SOARES, P.S.M. **Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina**. Rio de Janeiro: CPRM, 2002.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A.B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 231-242, 2013.

NEVES, M.A. **Alternativas para Valorização da Casca de Ovo como Complemento Alimentar e em Implantes Ósseos**. 1998. 86 f. Dissertação (mestrado em ciências dos alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 1998.

NICKERSON, R.S. Null Hypothesis Significance Testing: A review of an old and continuing controversy. **Psychological Methods**, v. 5, p. 241-301, 2000.

NIMWINYA, E.; ARJHARN, W.; HORPIBULSUK, S.; PHOONGERNKHAN, T.; POOWANCUM, A. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 128–134, 2015.

NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.T. Introduction: General considerations and international perspectives. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005a.

NORDBERG, G.F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.T. Cadmium. In: NORDBERG, G. F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Champaign: Academic Press, 2005b.

NORDSTROM, D.K.; ALPERS, C.N. Geochemistry of acid mine waters. **The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits**, v. 6, p. 133–160, 1999.

NOUROUZI, M.M.; CHUAH, T.G.; CHOONG, T.S.Y. Equilibrium and Kinetic Study on Reactive Dyes Adsorption by Palm Kernel Shell-Based Activated Carbon : In Single and binary systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, n. 12, p. 1393–1398, 2009.

NOVOTNY, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds.). **Heavy metals**. 1. ed. Berlin: Environmental Science, 1995.

NUNES, B.S.; CARVALHO, F.D.; GUILERMINO, L.M.; VAN STAPPEN, G. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 2, p. 453–462, 2006.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 2014. 151 f. Dissertação (mestrado em engenharia ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; NAGEL-HASSEMER, M.E.; LAPOLLI, F.R.; LOBO-RECIO, M.Á. Application of the statistical experimental design to optimize mine-impacted water (MIW) remediation using shrimp-shell. **Chemosphere**, v. 167, p. 322–329, 2017.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; LAPOLLI, F.R.; NAGEL-HASSEMER, M.E.; LOBO-RECIO, M.Á. Optimization of Fe and Mn Removal from Coal Acid Mine Drainage (AMD) with Waste Biomaterials: Statistical Modeling and Kinetic Study. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-15, 2018.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; RODRIGUES, C.; LAPOLLI, F.R.; LOBO-RECIO, M.Á. Adsorption of Heavy Metals From Coal Acid Mine Drainage By Shrimp Shell Waste: Isotherm and Continuous-Flow Studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102787, 2019.

NYS, Y.; HINCKE, M.T.; ARIAS, J.L.; GARCIA-RUIZ, J.M.; SOLOMON, S.E. Avian eggshell mineralization. **Poultry and Avian Biology Reviews**, v. 10, n. 3, p. 143-166, 1999.

NYS, Y.; GAUTRON, J.; MACKEE, M.D.; GARCIA-RUIZ, J.M.; HINCKE, M.T. Biochemical and functional characterisation of eggshell matrix proteins in hens. **World's Poultry Science Journal**, v. 57, n. 04, p. 401-413, 2001.

NYS, Y.; GAUTRON, J.; GARCIA-RUIZ, J.M.; HINCKE, M.T.. Avian eggshell mineralization: Biochemical and functional characterization of matrix proteins. **Comptes Rendus - Palevol**, v. 3, p. 549-562, 2004.

OKE, I.A.; OLARINOYE, N.O.; ADEWUSI, S.R.A. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. **Adsorption**, v. 14, p. 73-83, 2008.

OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R.A literature review on adding value to solid residues: Egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 42-47, 2013.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J.V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 536-546, 2013.

PANDEY, P.K.; SHARMA, S.K.; SAMBI, S.S. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolitenax. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, p. 395-404, 2010.

PAVIA, S.; WALKER, R.; VEALE, P.; WOOD, A. Impact of the properties and reactivity of rice husk ash on lime mortar properties. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, p. 1-8, 2014.

PEHLIVAN, E.; TRAN, T.H.; OUÉDRAOGO, W.K.I.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.; BAHADIR, M. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 511–517, 2013.

PETTINATO, M.; CHAKRABORTY, S.; ARAFAT, H.A.; CALABRO', V. Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 57–62, 2015.

POSSA, M.V.; SANTOS, M.D. C. Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada. Seminário Brasil-Canadá de recuperação ambiental de áreas mineradas. **Anais...Florianópolis: CETEM/MCT**, 2003.

QUINA, M.J.; SOARES, M.A.R.; QUINTA-FERREIRA, R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 123, p. 176–186, 2017.

RANK, J.; LOPEZ, L.C.; NIELSEN, M.H.; MORETTON, J. Genotoxicity of maleic hydrazide, acridine and DEHP in *Allium cepa* root cells performed by two different laboratories. **Hereditas**, v. 18, p. 13–18, 2002.

REDDY, K.J.; LINDAY, W.L.; WORKMAN, S.M.; DREVER, J.I. Measurement of calcite ion activity products in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 67-71, 1990.

RENGEL, Z. Uptake of aluminium by plant cells. **New Phytologist**, v. 134, n. 3, p. 389-406, 1996.

RENU, M.A.; SINGH, K.; UPAGHYAYA, S.; DOHARE, R.K. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 10534–10538, 2017.

RIVERA, E.M.; ARAIZA, M.; BROSTOW, W.; CASTÑO, V.M.; DÍAZ-ESTRADA, J.R.; HERNÁNDEZ, R.; RODRÍGUEZ, J.R. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. **Materials Letters**, v. 41, p. 128-134, 1999.

ROBINSON-LORA, M.A.; BRENNAN, R.A. Biosorption of manganese onto chitin and associated proteins during the treatment of mine impacted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 565–572, 2010.

RODRIGUEZ-BLANCO, J.D.; SHAW, S.; BENNING, L.G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. **Nanoscale**, v. 3, p. 265–271, 2011.

RODRÍGUEZ-NAVARRO, A.B.; MARIE, P.; NYS, Y.; HINCKE, M.T.; GAUTRON, J. Amorphous calcium carbonate controls avian eggshell mineralization: A new paradigm for understanding rapid eggshell calcification. **Journal of Structural Biology**, v. 190, n. 3, p. 291–303, 2015.

ROTIMI, A.; OKEOGHENE, G. Sorption and desorption studies on toxic metals from brewery effluent using eggshell as adsorbent. **Advances in Natural Science**, v. 7, p. 15-24, 2014.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Introduction. In: ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. (Eds.). **Adsorption by powders & porous solids**. New York: Academic Press, 1999.

RUBIO, J.; OLIVEIRA, C.; SILVA, R. Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, C.A. (Eds.). **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

RUIZ, M.S.; CORREA, R.; GALLARDO, A.L.C.F.; SINTONI, A. Addressing socio-environmental conflicts in cases of coal mine subsidence in Brazil and the USA. **Ambiente e Sociedade**, v. 17, n. 2, p. 129–156, 2014.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADEEK, S.A.; NEGM, N.A.; HEFNI, H.H.H.; ABDEL WAHAB, M.M. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 400–409, 2015.

SAMIULLAH, S.; ROBERTS, J.R. The eggshell cuticle of the laying hen. **World's Poultry Science Journal**, v. 70, n. 4, p. 693–708, 2014.

SANTA CATARINA. Lei nº 10.949, de 09 de novembro de 1998. Dispõe sobre a caracterização do Estado em dez regiões hidrográficas, Florianópolis, 1998.

_____. **Plano de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá**. Florianópolis: PROFIL, 2015.

_____. **Plano De Recursos Hídricos da bacia do Rio Araranguá:** Etapa B - Diagnóstico e prognóstico dos recursos hídricos. Florianópolis: Comitê de gerenciamento de Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá, 2014.

_____. **Plano estadual de recursos hídricos de Santa Catarina - PERH-SC.** Florianópolis: Santa Catarina, 2018.

_____. Portaria nº 017, de 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Florianópolis, 2002.

SCHAAFSSMA, A.; PAKAN, I.; HOFSTEDE, G.J.H.; MUSKIET, F.A.J.; VAN DER VEER, E.; DE VRIES, P.J.F. Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition. **Poultry Science**, v. 79, p. 1833-1838, 2000.

SCHEER, A.P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas.** 2002. 223 f. Tese (doutorado em engenharia química), Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SENSALE, G.R.; VIACAVAL, I.R. A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 873-888, 2018.

SENTHILKUMAR, D.; ETHIRAJ, A.S.; VIMALA, R.; RAMALINGAM, C.; JAYANTHI, S. Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions: Kinetics and characterization studies. **Scholar Research Library**, v. 7, n. 3, p. 205–213, 2015.

SHARMA, P.; KAUR, R.; BASKAR, C.; CHUNG, W. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 249–257, 2010.

SHAVANDI, M.A.; HADDADIAN, Z.; ISMAIL, M.H.S.; ABDULLAH, N.; ABIDIN, Z.Z. Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 750-759, 2012.

SHEN, J.; ZHU, S.; ZHANG, H.; TAN, J. Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. **Materials Letters**, v. 65, n. 8, p. 1179–1183, 2011.

SKEERFVING, S.; BERGDAHL, I.A. Lead. In: NORDBERG, G.F. et al. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Copenhagen: Academic Press, 2005.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDEL, G.; FOREMAN, J.; EVANS, R.; HELLIER, W. **Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. Morgantown: The National Mine Land Reclamation Center, 1998.

SONG, M.; WEI, Y.; CAI, S.; YE, L.; ZHONG, Z.; JIN, B. Study on adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} with different carbon based adsorbents. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 1416–1422, 2018.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, n. 2–3, p. 172–184, 2007.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370–379, 2009.

STOCHERO, N.P. MARANGON, E.; NUNES, E.; TIER, M.D. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13875-13880, 2017.

SUGASHINI, S.; BEGUM, K.M.M.S. Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 1–2, p. 79–85, 2013.

SUKUMAR, C.; JANAKI, V.; KAMALA-KANNAN, S.; SHANTHI, K. Biosorption of chromium(VI) using *Bacillus subtilis* SS-1 isolated from soil samples of electroplating industry. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 2, p. 405–413, 2014.

TARPANI, R.R.Z.; LAPOLLI, F.R.; LOBO-RECIO, M.Á. Removal of aluminum from synthetic solutions and well water by chitin: batch and continuous experiments. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 13, p. 3531–3542, 2015.

TAVLIEVA, M.P.; GENIEVA, S.D.; GEORGIEVA, V.G.; VLAEV, L.T. Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 938-947, 2015.

THOMAS, B.S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82, p.3913–3923, 2018.

TIZO, M.S.; BLANCO, L.A.V.; CAGAS, A.C.Q.; DELA CRUZ, B.R.B.; ENCOY, J.C.; GUNTING, J.V.; ARAZO, R.O.; MABAYO, V.I.F.. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 326-332, 2018.

TSAI, W.; YANG, J.; HSU, H.; LIN, C.; LIN, K.; CHIU, C. Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 379–386, 2008.

TSAI, W. T.; YANG, J.M.; LAI, C.W.; CHENG, Y.H.; LIN, C.C.; YEH, C.W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 488–493, 2006.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Design Manual: Neutralization of Acid Mine Drainage**. Washington: EPA, 1983.

_____, United States Environmental Protection Agency. Using Toxicity Tests in Ecological Risk Assessment. **ECO Update**, v. 2, 1994.

_____, United States Environmental Protection Agency. Ecological Effects Test Guidelines Seed Germination. **US Environmental Protection Agency**, 1996.

_____, United States Environmental Protection Agency. **Coal Remining - Best Management Practices Guidance Manual**. Washington DC: Office of Science and technology engineering and analysis division, 2001.

VÁSQUEZ, T.G.P. **Biossíntese de nanopartículas de sílica a partir de cinza da casca de arroz usando o fungo *Fusarium oxysporum***. 2013. 130 f. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

- VIDAL, C.B.; LIMA, A.C.A.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C.; NASCIMENTO, R.F. Cinética de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. et al. (Eds.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014.
- VIGNESHWARI, M.; ARUNACHALAM, K.; ANGAYARKANNI, A. Replacement of Silica Fume with thermally treated rice husk ash in reactive powder concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 264-277, 2018.
- VOINESCU, A.E.; TOURAUD, D.; LECKER, A.; PFITZNER, A.; KUNZ, W.; NINHAM, B.W. Mineralization of CaCO_3 in the presence of egg white lysozyme. **Langmuir**, v. 23, n. 24, p. 12269–12274, 2007.
- VOLPATO, S.B.; MENEZES, C.T.B.; SILVA, J.V.F. Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, 2017.
- WALTER, I.; MARTÍNEZ, F.; CALA, V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. **Environmental Pollution**, v. 139, p. 507-514, 2006.
- WANG, H.; GAO, B.; FANG, J.; OK, Y.S.; XUE, Y.; YANG, K.; CAO, X. Engineered biochar derived from eggshell-treated biomass for removal of aqueous lead. **Ecological Engineering**, v. 121, p. 124-129, 2017a.
- WANG, T.; XUE, Y.; ZHOU, M.; YUAN, Y.; ZHAO, S.; TAN, G.; ZHOU, X.; GENG, J.; WU, S.; HOU, H. Comparative study on the mobility and speciation of heavy metals in ashes from co-combustion of sewage sludge / dredged sludge and rice husk. **Chemosphere**, v. 169, p. 162-170, 2017b.
- WANG, X.S.; LI, Z.Z. Competitive Adsorption of Nickel and Copper Ions from Aqueous Solution Using Nonliving Biomass of the Marine Brown Alga *Laminaria japonica*. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 37, p. 663–668, 2009.
- WANG, Z.; WEI, X.; YANG, J.; SUO, J.; CHEN, J.; LIU, X.; ZHAO, X. Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer’s disease: A meta-analysis. **Neuroscience Letters**, v. 610, p. 200–206, 2016.

- WANSOM, S.; JANJATURAPHAN, S.; SINTHUPINYO, S. Characterizing pozzolanic activity of rice husk ash by impedance spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v.40, p.1714-1722, 2010.
- WEBER, W. **Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1972.
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v.89, p. 31–60, 1963.
- WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–2885, 2009.
- WEINER, S.; DOVE, P.M. An Overview of Biomineralization Processes and the Problem of the Vital Effect. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 1–29, 2003.
- WIECZOREK, E.; CHITRUŃ, A.; OŻYHAR, A. Destabilised human transthyretin shapes the morphology of calcium carbonate crystals. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1863, p. 313–324, 2019.
- WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, v. 37, n. 2, p. 3291–3298, 2011.
- WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.
- WU, F.W.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 25–34, 2000.
- XIE, X.; DENG, R.; PANG, Y.; BAI, Y.; ZHENG, W.; ZHOU, Y. Adsorption of copper(II) by sulfur microparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 434–442, 2017.
- YE, H.; ZHU, Q.; DU, D. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5175–5179, 2010.
- YEDDOU, N.; BENSMALI, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Desalination**, v. 206, p. 127-134, 2007.

YUAN, G.; CHEN, X.; LI, X.; LINAG, Q.; MIAO, G.; YUAN, B. The synthesis of calcium carbonate microparticles with multiple morphologies through self-assembly method. **Powder Technology**, v. 284, p. 253–256, 2015.

YUAN, Z.; SU, B. Insights into hierarchically meso – macroporous structured materials. **Journal of materials chemistry**, v.16, p. 663–677, 2006.

ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008.

ZAIN, M.F.M.; ISLAM, M.N.; MAHMUD, F.; JAMIL, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**,v.25,p. 798–805, 2011.

ZAVARIN, M.; DONER, H. **Nickel and Manganese Interaction with Calcite**. TN: 1999.

ZHANG, T.; TU, Z.; LU, G.; DUAN, X.; YI, X.; GUI, C.; DANG, Z. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 1–8, 2017.

ZHENG, W.; LI, X, M.; YANG, Q.; ZENG, G.M.; SHEN, X.X.; ZHANG, Y.; LIU, J.J. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 534–539, 2007.

ZHOU, X.; LIU, W.; TIAN, C.; MO, S.; LIU, X.; DENG, H.; LIN, Z. Mussel-inspired functionalization of biological calcium carbonate for improving Eu(III) adsorption and the related mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 816–824, 2018.

ZOLOTOYABKO, E.; CASPI, E.N.; FIERAMOSCA, J.S.; VON DREELE, R.B.; MARIN, F.; MOR, G.; ADDADI, L.; WEINER, S.; POLITI, Y. Differences between bond lengths in biogenic and geological calcite. **Crystal Growth and Design**,v.10, p.1207–1214, 2010.

ZULFIQAR ALI, S.; ATHAR, M.; SALMAN, M.; IMRAN DIM, M. Simultaneous removal of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) from aqueous solutions by adsorption on *Triticum aestivum* - a green approach. **Hydrology: Current Research**, 2017.