

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

FABÍOLA TOMASSONI

**REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E ADSORÇÃO COM
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE FOLHAS
DE *PERSEA AMERICANA MILL.* E DE *CASSIA FISTULA L.***

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer

Florianópolis, SC
2019

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

Tomassoni, Fabíola
REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E ADSORÇÃO COM CARVÕES
ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE FOLHAS DE PERSEA
AMERICANA MILL. E DE CÁSSIA FISTULA L. / Fabíola
Tomassoni ; orientador, Flávio Rubens Lapolli,
coorientador, Maria Eliza Nagel Hassemer, 2019.
181 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, , Programa de Pós-Graduação em ,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. . 2. Adsorção; . 3. Cássia fistula L.;Persea
americana Mill. . 4. Efluente Têxtil; . 5.
Eletrocoagulação; . I. Lapolli, Flávio Rubens. II.
Nagel Hassemer, Maria Eliza. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em . IV. Título.

Fabíola Tomassoni

**REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E ADSORÇÃO COM
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE FOLHAS
DE *PERSEA AMERICANA MILL.* E DE *CASSIA FISTULA L.***

Prof.^a. Dr.^a. Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora do Programa de Pós Graduação em Eng. Ambiental)

Banca Examinadora:

Membro interno – Prof.^a Dr.^a Maria Ángeles Lobo-Recio
Universidade Federal de Santa Catarina

Membro interno – Prof.^a Dr.^a Maria Elisa Magri
Universidade Federal de Santa Catarina

Membro externo – Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes
Universidade do Contestado

Florianópolis, 2019

Aos meus pais, Basdrube e Lorena e minha
irmã, Francieli, por serem a base de tudo.

“Sejamos gratos, pois se não aprendemos muito hoje, pelo menos aprendemos um pouco; se não aprendemos um pouco, pelo menos não ficamos doentes; e se ficamos doentes, pelo menos não morremos; portanto sejamos todos gratos.”

Buda

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio incondicional e força transmitida ao longo desses anos, pelos valores e exemplos disseminados e, principalmente, por todo amor, coragem e carinho que vocês têm me dado, pois nunca conseguirei compensar devidamente a dedicação que sempre manifestaram. À minha irmã, por ser minha melhor amiga e fazer toda a diferença em minha vida. Sou muito feliz e grata porque fui abençoada com uma família com quem posso compartilhar a vida. São essas pessoas, através da sua presença, seus sorrisos, seus abraços, suas palavras, apoio, compreensão, amor e amizade, que dão sentido à minha vida e a tornam mais fácil e prazerosa de viver, amo vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli, pela oportunidade em ingressar neste grupo de pesquisa, pela sua disponibilidade e confiança em mim depositada. As suas críticas construtivas e reflexões foram fundamentais ao longo de todo o percurso, pois só então, pude crescer e acreditar em meu potencial. Além disso, agradeço por todo conhecimento repassado, inclusive aquele que extrapola o conteúdo desta tese e pode ser aplicado na vida como um todo.

À minha coorientadora, Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer, pela confiança, amizade, torcida e pela interminável compreensão, ensinamentos e auxílio nos momentos difíceis ao longo destes quatro anos de convivência. Aos professores que compuseram a comissão examinadora da tese e da qualificação pelas sugestões a respeito do trabalho: Dr. Everton Skoronski, Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes, Dr^ª. Maria Ángeles Lobo-Rocio e Dr^ª. Maria Elisa Magri.

A todos que fizeram parte do grupo de pesquisa do LaRa, em especial a Dr^ª. Elisângela Schneider por ser muito mais do que uma amiga, mas sim uma verdadeira orientadora. Obrigada por todos momentos dedicados a mim, pelas palavras, pelos conselhos, pelo amor, pela honestidade, pelo afeto, você me indicou os melhores caminhos e quando eu não podia ir sozinha, você me levou até eles. Você é um exemplo de mulher, de esposa, de amiga, e principalmente de mãe. Muito obrigada!

Às minhas lindas amigas que sempre me apoiaram e me aguentaram nos momentos tristes e felizes, Mayara, Karol, Beatriz, Naiara, Francis e

Bruna. A amizade de vocês, os “cafézões” compartilhados foram importantes ao longo desses anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizada. Em especial à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa cedida.

RESUMO

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância à economia brasileira, sendo um dos setores de maior tradição dentro do segmento industrial. Em contrapartida, esse tipo de indústria se caracteriza pelo alto consumo de água e, conseqüentemente, pelos expressivos volumes de efluentes gerados. Este resíduo líquido pode causar danos aos corpos receptores, representando um fator de risco sério à saúde, por apresentar substâncias potencialmente tóxicas. Em geral, o tratamento convencional deste efluente é composto por um tratamento biológico seguida de uma etapa físico-química. Entretanto, os poluentes presentes não são completamente degradados por estes tratamentos. Neste contexto, na última década novos métodos de tratamento têm sido investigados surgindo com grande destaque a eletrocoagulação e o processo de adsorção. A eletrocoagulação é uma tecnologia simples e eficaz para o tratamento e recuperação de efluentes, uma vez que oferece grandes vantagens como a formação de flocos mais estáveis, maior facilidade de sedimentação e efluente de elevada qualidade. Já o processo de adsorção, além de apresentar alta eficiência de remoção, destacam-se como principais vantagens a simplicidade operacional e a flexibilidade de utilização de adsorventes, proporcionando otimização e redução de custos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção dos corantes *Levafix Brilliant Red* e *Remazol Preto B* em efluente têxtil sintético envolvendo os processos de eletrocoagulação e de adsorção. Foram realizados ensaios otimizando o processo de eletrocoagulação a fim de se investigar os efeitos da intensidade de corrente e do pH com relação à remoção dos corantes no efluente têxtil sintético. Os resultados do processo de eletrocoagulação revelaram o potencial de aplicação desta tecnologia neste tipo de tratamento, onde valores de intensidade de corrente de 33 A e de pH inicial 3, proporcionaram remoção da concentração dos corantes na ordem de 85%. Além disso, o presente estudo objetivou produzir carvões ativados utilizando folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*, estudando sua caracterização estrutural, textural e morfológicas. O método simples de ativação física permitiu que os carvões ativados produzidos, adquirissem características básicas de um adsorvente, dispensando a ativação química. A análise termogravimétrica demonstrou boa estabilidade térmica dos materiais e a microscopia eletrônica de varredura revelou a morfologia dos adsorventes com inúmeras cavidades irregulares e poros. Ambos os adsorventes possuíam mesoporos e

apresentaram alta área superficial específica de 190 a 370 m².g⁻¹. A análise de DRX indica que bandas correspondentes a estrutura da lignina nos adsorventes produzidos, sucede o processo de adsorção. No teste do pH_{PCZ} concluiu-se que ambos os adsorventes possuem carga superficial negativa, demonstrando afinidade de adsorção com compostos catiônicos. Para averiguação da efetividade dos adsorventes produzidos na remoção dos corantes, foram realizados planejamento fatorial experimental de adsorção (variáveis independentes: velocidade de agitação e dosagem de adsorvente), ensaios adsortivos cinéticos e isotérmicos, adsorção em colunas com regime de fluxo contínuo e ensaios toxicológicos. Em termos de eficiência na remoção dos corantes, foi possível determinar as melhores condições experimentais nos testes em batelada com velocidade de agitação de 100 rpm e dose de adsorvente de 5 g.L⁻¹. Os resultados experimentais revelaram que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, assim como o modelo da isoterma de Langmuir. Os resultados dos ensaios em coluna de fluxo contínuo demonstraram a capacidade de adsorção da concentração dos corantes calculadas pelas curvas de ruptura em 8,71 e 6,41 mg por grama de adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* e *Cássia fistula L.*, respectivamente. Para finalizar, os ensaios toxicológicos indicaram a efetividade do tratamento do efluente têxtil sintético com os adsorventes produzidos, resultando em um efluente sem toxicidade aguda para as sementes *Lactuca sativa* e o microcrustáceo *Daphnia magna*. Por conseguinte, cabe destacar que o processo adsortivo, cujos resultados foram mais efetivos do que a eletrocoagulação, agrega um caráter sustentável ao tratamento de efluentes, com a transformação de um resíduo inicialmente sem valor, como as folhas de árvores, em um adsorvente alternativo de baixo custo e com alta capacidade de adsorção.

Palavras chave: Adsorção; *Cássia fistula L.*; Efluente Têxtil; Eletrocoagulação; *Persea americana Mill.*

ABSTRACT

The textile industries are a sector of great importance to the Brazilian economy, being one of the sectors of greater tradition within the industrial segment. Otherwise, this industry type is characterized by high water consumption and, consequently, by significant volumes of generated effluents. This liquid residue can cause damage to receptor bodies, representing a serious health risk factor because it contains potentially toxic substances. In general, conventional treatment of this effluent is composed by a biological treatment followed by a physicochemical step. However, these pollutants are not completely degraded by conventional treatments. In this context, new methods of treatment have been investigated in the last decade highlighting the electrocoagulation and the adsorption process. Electrocoagulation is a simple and effective technology for treatment and recovery of effluents, since it offers great advantages such as formation of stable aggregates, greater sedimentability and high quality effluent. The adsorption process presents some advantages such as high removal efficiency, operational simplicity and flexibility of adsorbents use, providing optimization and cost reduction. The objective of the present work was to evaluate the removal efficiency of two dyes, *Levafix Brilliant Red* and *Remazol Preto B*, in synthetic textile effluent involving electrocoagulation and adsorption processes. Experiments were carried out to optimize electrocoagulation process in order to investigate the effects of current intensity and pH on the removal of the dyes in the synthetic textile effluent. The results of electrocoagulation process revealed the potential for the application of this technology in textile effluent treatment, where current intensity values of 33 A and initial pH of 3 resulted in 85% removal efficiency of dyes concentration. In addition, the present study aimed to produce activated carbon using leaves of *Persea americana Mill.* and *Cassia fistula L.*, studying its structural, textural and morphological characterization. The simple physical activation method allowed activated carbons to acquire basic characteristics of an adsorbent, dispensing any chemical activation. Thermogravimetric analysis showed good thermal stability of the materials and the scanning electron microscopy revealed the morphology of the adsorbents with numerous irregular cavities and pores. Both adsorbents were characterized with mesopores and high specific surface area of 190 to 370 m².g⁻¹. FTIR and XRD analyzes indicated that adsorption process occurs in the bands corresponding to the lignin structure. In the pH_{PCZ}

determination it was concluded that both adsorbents have a negative surface charge, showing adsorption affinity with cationic compounds. In order to investigate the effectiveness of the adsorbents produced in dye removal, some experiments were performed: experimental design of adsorption (independent variables: agitation speed and adsorbent dosage), kinetic and isothermal adsorption tests, column adsorption with continuous flow and toxicological tests. In terms of dye removal efficiency, it was possible to determine the best experimental conditions in batch tests with agitation speed of 100 rpm and adsorbent dose of 5 g.l⁻¹. Experimental results revealed that kinetic model of pseudo-first order provided the best adjustments of experimental data, as well as Langmuir isotherm model. Results obtained with continuous flow column tests demonstrated that adsorption capacity of dyes, calculated by the breakthrough curves, were 8.71 and 6.41 mg per gram of adsorbent from the leaves of *Persea americana Mill.* and *Cassia fistula L.*, respectively. To conclude, the toxicological tests indicated the effectiveness of the synthetic textile effluent treatment with the adsorbents produced, resulting in an effluent without acute toxicity for seeds of *Lactuca sativa* and microcrustacean *Daphnia magna*. Therefore, it should be noted that the adsorption process, whose results were more effective than electrocoagulation, adds a sustainable character to the effluents treatment, with the transformation of an initially worthless residue, as tree leaves, in an alternative adsorbent of low cost and with high adsorption capacity.

Keywords: Adsorption; Textile effluent; Electrocoagulation; *Persea Americana Mill.*; *Cássia fistula L.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da indústria têxtil nas principais regiões do Brasil.	35
Figura 2. Representação química de algumas unidades estruturais dos corantes.....	40
Figura 3. Representação esquemática do reator de eletrocoagulação....	47
Figura 4. Representação das camadas de adsorbato no mecanismo de quimiossorção e fisiossorção.....	51
Figura 5. Árvore de <i>Persea americana</i> Mill. (Abacateiro).....	54
Figura 6. Árvore de <i>Cássia fistula</i> L. (Chuva de ouro).	56
Figura 7. Fluxograma metodológico da pesquisa.	58
Figura 8. Fórmula estrutural plana do corante <i>Levafix Brillant Red</i>	59
Figura 9. Fórmula estrutural plana do corante <i>Remazol Preto B 133%</i>	60
Figura 10. Representação esquemática do reator da eletrocoagulação monopolar paralelo. 1- Agitador magnético; 2- Célula eletroquímica; 3- Barra magnética; 4- Eletrodos de Alumínio; 5- Fonte de alimentação..	61
Figura 11. Pó das folhas: a) <i>Cássia fistula</i> L., e b) <i>Persea americana</i> Mill..	64
Figura 12. Adsorventes obtidos a partir das folhas de a) <i>Cássia fistula</i> L., e de b) <i>Persea americana</i> Mill..	65
Figura 13. Exemplo de curva de ruptura obtida no ensaio de adsorção em coluna de fluxo contínuo.	76
Figura 14. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade da <i>Lactuca sativa</i>	78

Figura 15. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade da <i>Daphnia magna</i>	80
Figura 16. Espectros de absorção dos corantes, <i>Levafix Brilliant Red</i> e <i>Remazol Preto B 133%</i> e do efluente têxtil sintético.	82
Figura 17. Espectros FTIR do efluente têxtil sintético.....	83
Figura 18. Gráfico de Pareto para remoção de absorbância dos corantes do efluente têxtil sintético. L - Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre intensidade de corrente em termos linear e pH em termos lineares.....	86
Figura 19. Perfil de contorno (A) e superfície de resposta (B) em relação à remoção dos corantes do efluente têxtil sintético.....	89
Figura 20. Perfil granulométrico dos adsorventes provenientes das folhas de: <i>Persea americana Mill.</i> e de <i>Cássia fistula L.</i> (--) Fração acumulada.	91
Figura 21. Fotomicrografias do adsorvente obtido a partir das folhas de <i>Persea americana Mill.</i> A) sem contato com efluente, aumento 1.000x; B) sem contato com efluente, aumento 1.500x; C) após contato com efluente, aumento 1.000x; D) após contato com efluente, aumento 2.000x.	92
Figura 22. Fotomicrografias do adsorvente obtido a partir das folhas de <i>Cássia fistula L.</i> A e B) sem contato com efluente, aumento 1.000x; C) após contato com efluente, aumento 1.000x; D) após contato com efluente, aumento 2.000x.	94
Figura 23. Espectroscopia de raios-x (EDS) nos adsorventes provenientes das folhas de: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e de B) <i>Cássia fistula L.</i>	95
Figura 24. Espectroscopia de raios-X (EDS) nos adsorventes provenientes das folhas: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e de B) <i>Cássia fistula L.</i> , após adsorção.....	97

Figura 27. Difratoograma de raios-X dos adsorventes provenientes das folhas de: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e de B) <i>Cássia fistula L.</i>	99
Figura 28. Curvas de TG e DTG do adsorvente proveniente das folhas de <i>Persea americana Mill.</i>	101
Figura 29. Curvas de TG e DTG do adsorvente proveniente das folhas de <i>Cássia fistula L.</i>	103
Figura 30. Determinação do ponto de carga zero dos adsorventes: <i>Persea americana Mill.</i> e de <i>Cássia fistula L.</i> a partir do gráfico de pH final em função do pH inicial.	104
Figura 31. Determinação do ponto de carga zero dos adsorventes: <i>Persea americana Mill.</i> e de <i>Cássia fistula L.</i> a partir do gráfico de pH inicial versus (pH final – pH inicial).	105
Figura 32. Resposta do delineamento composto rotacional dos adsorventes provenientes de folhas: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	108
Figura 33. Gráfico de Pareto para remoção dos corantes do efluente têxtil estudado para o adsorvente produzido com as folhas de <i>Persea americana Mill.</i> L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre dosagem do adsorvente e velocidade de agitação em termos lineares.....	109
Figura 34. Gráfico de Pareto para remoção dos do efluente têxtil estudado para o adsorvente produzido com as folhas de <i>Cássia fistula L.</i> L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre dosagem do adsorvente e velocidade de agitação em termos lineares.	110
Figura 35. Distribuição dos resíduos para remoção dos corantes pelo adsorvente proveniente das folhas de <i>Persea americana Mill.</i>	113
Figura 36. Perfil de contorno (A) e superfície de resposta (B) em relação à remoção dos corantes pelo adsorvente proveniente das folhas de <i>Persea americana Mill.</i>	114

Figura 37. Variação da concentração dos corantes do efluente sintético em função de tempo de contato com o adsorvente proveniente das folhas de <i>Persea americana Mill.</i>	116
Figura 38. Variação da concentração dos corantes do efluente sintético em função de tempo de contato com o adsorvente proveniente das folhas de <i>Cássia fistula L.</i>	116
Figura 39. Cinéticas de Pseudo-primeira ordem para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e B) <i>Cássia fistula L.</i>	117
Figura 40. Cinéticas de Pseudo-segunda ordem para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e B) <i>Cássia fistula L.</i>	119
Figura 41. Cinéticas com o modelo de Elovich para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e B) <i>Cássia fistula L.</i>	120
Figura 42. Cinéticas com o modelo de difusão intrapartícula para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; e B) <i>Cássia fistula L.</i>	121
Figura 43. Curva de calibração da concentração dos corantes <i>versus</i> absorbância em 548 nm.....	124
Figura 44. Modelo de isoterma linear para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	126
Figura 45. Modelo de isoterma de Langmuir para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	127
Figura 46. Modelo de isoterma de Freundlich para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	128
Figura 47. Modelo de isoterma de Temkin para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	130
Figura 48. Modelo de isoterma de Dubinin para os adsorventes: A) <i>Persea americana Mill.</i> ; B) <i>Cássia fistula L.</i>	131

Figura 49. Curvas de ruptura do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* nas doses de adsorvente de A) 2 g; e B) 5 g. 136

Figura 50. Curvas de ruptura do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* nas doses de adsorvente de A) 2 g; B) 5 g..... 137

Figura 51. Média do desenvolvimento do hipocótilo do controle positivo (CP), efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* (ET Persea) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (ET Cássia)..... 140

Figura 52. Média do desenvolvimento da radícula do controle positivo (CP), efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* (ET Persea) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (ET Cássia)..... 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de corantes, característica, forma de fixação e porcentagem não fixada.....	41
Tabela 2. Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações.	43
Tabela 3. Principais estudos relacionados à utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente têxtil.	49
Tabela 4. Composição do efluente têxtil sintético.....	59
Tabela 5. Matriz de dados do DCCR para o processo de eletrocoagulação.....	63
Tabela 6. Matriz de dados do DCCR do tratamento do efluente têxtil sintético com os adsorventes produzidos.	70
Tabela 7. Matriz de resultados do DCCR do processo de eletrocoagulação. RC – Remoção da concentração dos corantes.	85
Tabela 8. Teste da análise de variância e coeficiente de regressão do modelo previsto para remoção dos corantes ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$). SM- Soma Quadrática; GL- Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios; CR- Coeficiente de Regressão; L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos.	87
Tabela 9. Área superficial BET (S_{BET}), volume e tamanhos dos poros.	98
Tabela 10. Matriz de resultados do delineamento composto rotacional dos adsorventes provenientes de folhas de <i>Persea americana Mill.</i> e de <i>Cássia fistula L.</i> RC – Remoção da concentração dos corantes.	107
Tabela 11. Teste da análise de variância e coeficiente de regressão do modelo previsto para remoção dos corantes ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$). SM- Soma Quadrática; GL- Grau de Liberdade; QM –	

Quadrados Médios; CR- Coeficiente de Regressão; L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos.....	111
Tabela 12. Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação.....	122
Tabela 13. Parâmetros obtidos dos estudos isotérmicos.	125
Tabela 14. Parâmetros isotérmicos característicos e coeficientes de correlação.....	133
Tabela 15. Parâmetros calculados para o experimento de adsorção em coluna de fluxo contínuo para os adsorventes produzidos.....	135
Tabela 16. Percentual de germinação absoluta (GA), inibição do crescimento relativo do hipocótilo (ICRH) e inibição do crescimento relativo da radícula (ICRR) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> no efluente têxtil bruto e tratado com os adsorventes provenientes das folhas de <i>Persea americana Mill.</i> e de <i>Cássia fistula L.</i>	139
Tabela 17. CE _{50%} , Uta e FD do efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de <i>Persea americana Mill.</i> (ET <i>Persea</i>) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de <i>Cássia fistula L.</i> (ET <i>Cássia</i>).....	143

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	47
Equação 2	48
Equação 3	48
Equação 4	63
Equação 5	72
Equação 6	72
Equação 7	72
Equação 8	73
Equação 9	74
Equação 10	74
Equação 11	75
Equação 12	75
Equação 13	75
Equação 14	77
Equação 15	79
Equação 16	79
Equação 17	79
Equação 18	81
Equação 19	88
Equação 20	112

Equação 21.....	124
Equação 22.....	129
Equação 23.....	142

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

A	- Ampere
ABIT	- Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção
Abs.	- Absorbância
Al	- Alumínio
AOX	- Organohalogenados Adsorvíveis
CC	- Concentração dos Corantes
CE	- Concentração Efetiva
CE ₅₀	- Concentração Efetiva que causa efeito em 50% dos organismos testados
CERMAT	- Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e
Compósitos	
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	- Delineamento Composto Central Rotacional
EB	- Efluente Bruto
EC	- Eletrocoagulação
EPAGRI	- Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural
FD	- Fator de Diluição
IEMI	- Instituto de Estudos e Marketing Industrial
LaRA	- Laboratório de Reuso de Águas
LABTOX	- Laboratório de Toxicologia Ambiental
LIMA	- Laboratório Integrado de Meio Ambiente
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	- Ministério do Trabalho e Emprego
PCZ	- Ponto de Carga Zero
pH	- Potencial Hidrogeniônico
POR	- Parâmetros Operacionais do Reator
Q	- Vazão
RC	- Remoção dos corantes
TDH	- Tempo de Detenção Hidráulica
U	- Tensão Aplicada
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
UV	- Ultravioleta
UV-Vis	- Ultravioleta e visível
V	- Volts
v	- Volume
Vis	- Visível
W	- Watt
$\lambda_{\text{máx}}$	- Comprimento de Onda de Máxima Absorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES.....	29
1.1	INTRODUÇÃO.....	29
1.2	OBJETIVOS.....	31
1.2.1	Objetivo Geral.....	31
1.2.2	Objetivos específicos.....	31
1.3	HIPÓTESES DA PESQUISA.....	32
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1	INDÚSTRIAS TÊXTEIS.....	33
2.1.1	Indústria têxtil no Brasil.....	34
2.1.2	Indústria têxtil em Santa Catarina	35
2.1.3	Indústria têxtil e seu processo produtivo.....	36
2.2	EFLUENTE TÊXTIL	37
2.2.1	Corantes.....	38
2.2.2	Produtos químicos auxiliares.....	42
2.3	O EFEITO DOS EFLUENTES TÊXTEIS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA.....	43
2.4	ASPECTOS GERAIS SOBRE O TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS	45
2.5	ELETROCOAGULAÇÃO	46
2.5.1	Aplicações da eletrocoagulação no tratamento de efluentes	48
2.6	ADSORÇÃO	50
2.6.1	Aplicação da técnica de adsorção no tratamento de efluente têxtil com adsorventes de resíduos de biomassa	52
2.7	<i>PERSEA AMERICANA MILL.</i>	54
2.8	<i>CÁSSIA FISTULA L.</i>	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1	PREPARAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO	58
3.2	UNIDADE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO.....	60
3.2.1	Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de eletrocoagulação.....	62

3.3	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES PROVENIENTES DAS FOLHAS DE <i>CÁSSIA FISTULA L.</i> E <i>PERSEA AMERICANA MILL.</i>	64
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	66
3.4.1	Análise granulométrica.....	66
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS).....	66
3.4.3	Análise textural.....	67
3.4.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	67
3.4.5	Análise Termogravimétrica (TG)	67
3.4.6	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	68
3.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	69
3.5.1	Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de adsorção com os adsorventes produzidos	69
3.5.2	Estudos cinéticos de adsorção	71
3.5.3	Estudos das isotermas de adsorção.....	73
3.5.4	Ensaio de remoção em contínuo (Colunas de adsorção)	75
3.6	TESTES DE TOXICIDADE	77
3.6.1	Ensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	77
3.6.2	Ensaio de toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO.....	82
4.2	ELETROCOAGULAÇÃO.....	84
4.2.1	Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de eletrocoagulação.....	84
4.3	ADSORÇÃO.....	90
4.3.1	Caracterização dos adsorventes.....	90
4.3.2	Estudos de adsorção.....	106
4.3.3	Testes de toxicidade.....	138
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	144
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES

1.1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis representam uma parcela de grande importância na economia brasileira, ocupando lugar de destaque na economia nacional. Forte gerador de empregos e grande volume de produção e exportação, o valor da produção da cadeia têxtil em 2017 foi cerca de R\$ 45 bilhões, sendo o segundo maior gerador do primeiro emprego no país (ABIT, 2018). No entanto, o setor têxtil é um dos maiores consumidores de água, atingindo volumes entre 200 e 400 litros por quilo de tecido acabado. Consequentemente, estas indústrias geram grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (HOLKAR et al., 2016).

O efluente têxtil é caracterizado por ser altamente colorido devido à presença de resíduos de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento. Estes efluentes são bastante complexos e variam com o tipo de atividade e processo industrial. Em geral, cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são eliminados após cumprirem seus objetivos e 20% dos corantes não são fixados à fibra durante o processo de tingimento (CARDOSO, 2012). Com o elevado consumo de água, o baixo aproveitamento dos insumos e a geração de efluentes com elevada carga orgânica, essa atividade se tornou um potencial poluidor do meio ambiente (KARTHIKEYAN et al., 2017).

Efeitos deletérios causados pelas moléculas orgânicas dos corantes e seus insumos provocam poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese, penetração da radiação solar e consequentemente a solubilidade dos gases. Sua descarga nos corpos d'água potencializa os riscos à saúde das pessoas, os quais estão associados à entrada de componentes tóxicos nas cadeias alimentares de animais e seres humanos, podendo ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUMAR et al., 2017).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes, em geral, não são capazes de degradar/remover as estruturas moleculares complexas dos corantes, principalmente os corantes reativos, pois são bastante estáveis e de difícil biodegradabilidade. Dependendo do processo utilizado, o seu tratamento pode gerar subprodutos mais

nocivos do que o poluente original, entre outros inconvenientes como a geração de grandes quantidades de lodos contaminados. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos, além da adequação dos efluentes tratados perante a legislação para lançamento no corpo receptor e reuso da água na própria indústria.

Dentre as técnicas empregadas para tratamento de efluentes industriais, destacam-se a utilização da eletrocoagulação e da adsorção, consideradas atualmente como alternativas promissoras para o tratamento dos efluentes têxteis. A eletrocoagulação é uma tecnologia simples e eficaz para o tratamento e recuperação de efluentes, uma vez que oferece grandes vantagens devido à formação de flocos mais estáveis e com maior facilidade de remoção, apresentando efluente de elevada qualidade (SEIFROTOVÁ et al., 2009; HOLKAR et al., 2016; SONG et al., 2017). Já a adsorção provou ser um dos métodos físico-químicos mais eficazes para a remoção de poluentes, alcançando altos índices de eficiência e reduzindo consideravelmente a formação de lodo, já que o adsorvente pode ser regenerado ou estocado em um local seco após seu uso, sem contato direto com o ambiente (ADINATA et al., 2007).

O carvão ativado convencional é um material poroso, com grande área superficial específica, rápida cinética de adsorção, sendo um excelente adsorvente para a remoção de contaminantes orgânicos (GONÇALVES et al., 2013). No entanto, devido ao alto custo de produção e regeneração, há um aumento no interesse em materiais alternativos de matrizes orgânicas, que em consonância ao desenvolvimento sustentável, também podem reduzir o custo total de produção de carvões ativados (DURAL et al., 2011; ROVANI et al., 2016). Em função disto, alguns pesquisadores tem se concentrado na utilização de novos adsorventes, pouco processados e amplamente disponíveis nas proximidades do local onde serão aplicados. Várias pesquisas vêm demonstrando o potencial de utilização de carvão ativado obtido através do aproveitamento de resíduos de diferentes biomassas (NOR et al., 2013; KANKILIÇ et al., 2016; AHMED, 2017). Dentro delas, as folhas de árvores também se tornaram alvo desta temática.

Assim, devido ao fato dos efluentes têxteis apresentarem corantes com consideráveis complexidades moleculares e grande parte de sua composição química ainda ser desconhecida, há necessidade de desenvolvimento de estudos buscando novas tecnologias a fim de remover com êxito os poluentes gerados por estas indústrias. Nesse

contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de remoção dos corantes em efluente têxtil sintético, envolvendo os processos de eletrocoagulação e de adsorção com carvão ativado produzido a partir de folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. Este estudo está inserido na linha de pesquisa voltada ao tratamento de efluentes líquidos empregando processos de adsorção, que vem sendo desenvolvido no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) nos últimos anos (TARPANI, 2012; GÓMEZ, 2014; AMARAL, 2016; MENON, 2017; GÓMEZ, 2018;). Por fim, cabe salientar que existem poucos relatos na literatura pertinente sobre o processo de adsorção com carvão ativado produzido a partir de folhas de árvores, sendo este estudo um dos pioneiros na produção e na aplicação destes carvões ativados provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de remoção dos corantes (*Levafix Brillant Red* e *Remazol Preto B 133%*) em efluente têxtil sintético envolvendo os processos de eletrocoagulação e de adsorção com carvões ativados produzidos a partir de folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a aplicação da eletrocoagulação no efluente têxtil sintético utilizando eletrodos de alumínio com placas planas e determinar as melhores condições experimentais do processo, quanto ao pH e a intensidade de corrente mediante métodos estatísticos;
- b) Caracterizar os adsorventes produzidos de folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L.;
- c) Encontrar, mediante métodos estatísticos, as melhores condições físico-químicas na remoção dos corantes via adsorção utilizando os adsorventes produzidos com base nos

- parâmetros experimentais: dose dos adsorventes e velocidade de agitação;
- d) Determinar os parâmetros cinéticos e as isotermas de adsorção que regem os processos de remoção dos corantes nos adsorventes produzidos;
 - e) Efetuar ensaios de remoção dos corantes no efluente têxtil sintético em regime de fluxo contínuo em escala laboratorial através de passagem por uma coluna de leito fixo para cada adsorvente produzido;
 - f) Avaliar a toxicidade das amostras (antes e após o tratamento com os adsorventes produzidos) por meio de ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa* e *Daphnia magna*.

1.3 HIPÓTESES DA PESQUISA

Considerando os objetivos específicos propostos, a presente pesquisa está fundamentada nas seguintes hipóteses:

Primeira Hipótese: A aplicação de parâmetros otimizados como pH e intensidade de corrente no processo de eletrocoagulação favorece a remoção dos corantes nos efluente têxteis;

Segunda Hipótese: Os carvões ativados produzidos a partir de folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* apresentam características físico-químicas adequadas para serem utilizados no tratamento de efluentes por adsorção dos corantes *Levafix Brilliant Red* e *Remazol Preto B 133%*;

Terceira Hipótese: Os adsorventes produzidos a partir das folhas de *Persea americana Mill.* e *Cássia fistula L.* são capazes de apresentar alta eficiência de remoção de corantes do efluente têxtil sintético com rápida velocidade de adsorção, possibilitando a aplicação dos mesmos em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

As indústrias de maneira geral desempenham um papel essencial no desenvolvimento econômico e social. O avanço da economia não é imaginável sem a dominância do sistema industrial que dinamiza os demais setores. Sendo assim, um dos segmentos de maior tradição da produção industrial é o setor têxtil, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e carro-chefe no desenvolvimento de muitos países emergentes. Forte gerador de empregos e grande volume de produção e exportação, o valor da produção da cadeia têxtil em 2017 foi cerca de R\$ 45 bilhões, sendo o segundo maior gerador do primeiro emprego no país (ABIT, 2015; ABIT, 2018).

Não é difícil compreender o grande poder econômico mundial que esse setor industrial possui, pois o dia-a-dia do homem moderno está cercado por produtos oriundos das inúmeras indústrias têxteis, como peças de vestuário, artigos têxteis domésticos, artigos para aplicações de técnicas como filtros, redes de pesca, geotêxteis, *airbags*, cintos de segurança, entre outros (BASTIAN et al., 2009).

De acordo com dados do Instituto de Estudos e Marketing Industrial - IEMI, o continente asiático concentra os principais produtores têxteis do mundo e é responsável pela produção de quase 70% de têxteis e mais de 65% de vestuário, consumidos mundialmente. Em 2012, este setor movimentou cerca de US\$ 744 bilhões em transações entre países e espera-se em 2020, que este volume suba para algo em torno de US\$ 851 bilhões (ABIT, 2015).

Entre os 15 maiores produtores, oito estão no continente asiático, com destaque para China, responsável por 50,2% da produção e maior consumidor destes produtos no mundo, seguido pela Índia, Paquistão, Indonésia, Taiwan, Coreia do Sul e Tailândia (IEMI, 2016). O Brasil é o único país da América do Sul com posição de destaque na produção têxtil mundial, responsável por 2,4% da produção, o que lhe garante a quinta posição no ranking mundial, sendo o quarto maior produtor de vestuário com 2,6%, participando com 0,4% no mercado mundial (ABIT, 2015).

2.1.1 Indústria têxtil no Brasil

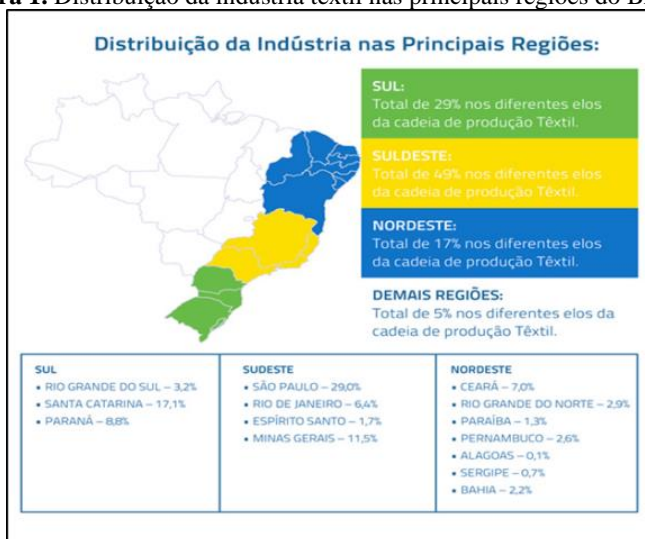
As primeiras fábricas têxteis no Brasil surgiram nas décadas iniciais do século XIX, porém somente após a proclamação da independência, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da 1ª guerra mundial, a indústria têxtil foi implantada no Brasil em caráter industrial (ABREU, 1984). A partir de 1990, a abertura econômica brasileira desencadeou transformações no setor têxtil, tanto na inovação do seu processo produtivo, quanto na distribuição espacial dessa atividade econômica (FILHO; QUEIROZ, 2013).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil - ABIT e de Confecção (2013), o setor têxtil e de confecção no Brasil é uma atividade com cerca de 200 anos, o qual impulsionou muitas outras indústrias e foi o grande motor da revolução industrial. Hoje, ela emprega 1,7 milhões de pessoas de forma direta, através de mais de 30.000 empresas. Em valores monetários, produziu cerca de US\$ 58,4 bilhões de dólares em 2012, o que equivale a 5,5% do valor total produzido pelas indústrias manufatureiras brasileiras, excluindo as atividades de mineração e construção civil (IEMI, 2016).

Conforme a Figura 1 a indústria têxtil brasileira possui diversos polos regionais de produção, destacando a região sudeste por concentrar maior volume de mercados consumidores e ser o centro de distribuição de atacado e varejo do país (IEMI, 2016).

No Estado de São Paulo, a cidade de Americana é especializada em tecidos artificiais e sintéticos. O Rio de Janeiro ganha atenção especial pela produção de lingerie, malharia e roupas de inverno. O Estado do Ceará se destaca pelas diversas empresas de tecidos denim e fio de algodão. Já, Santa Catarina concentra a sua produção no Vale do Itajaí, o maior exportador de malhas e linha lar (COSTA; ROCHA, 2009).

Figura 1. Distribuição da indústria têxtil nas principais regiões do Brasil.



Fonte: IEMI (2016).

2.1.2 Indústria têxtil em Santa Catarina

O estado de Santa Catarina caracteriza-se por apresentar uma agricultura forte, baseada em minifúndios rurais e principalmente um parque industrial atuante, destacando-se como um dos principais parques produtivos do setor têxtil no Brasil, sendo a oitava maior economia brasileira pelo tamanho de seu Produto Interno Bruto (SEBRAE, 2013).

A expressividade de Santa Catarina na produção têxtil gerou cerca de 169,434 mil empregos, constituída por aproximadamente 9,702 mil indústrias (SEBRAE, 2010). No vale de Itajaí existem 1,6 mil indústrias no setor, sendo responsável por 55% da produção nacional de malhas e o polo com maior inserção no mercado internacional (COSTA; ROCHA, 2009).

Segundo dados de Brasil-MTE, (2014) as indústrias têxteis de Santa Catarina representam mais de 12% das atividades da indústria da transformação no país. Apenas a cidade de Brusque representa 21% dessas atividades industriais, sendo 16% do setor catarinense e mais de 1% do setor nacional, gerando em torno de 17 mil empregos formais diretos.

2.1.3 Indústria têxtil e seu processo produtivo

A indústria têxtil atua na conversão de fibras em fios e de fios em tecidos, a partir dos quais será possível a produção de peças e artigos têxteis (HU et al., 2016). Por ser um processo bastante complexo e variado, a produção têxtil apresenta elevada diversificação de fluxos produtivos, matérias-primas e elevado consumo de energia, além disso, é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos e água (HASANBEIGI et al., 2012).

O processamento têxtil caracteriza-se basicamente por fiação, tecelagem e acabamento, podendo possuir diversas etapas em seu processo industrial, que vão desde a preparação da matéria-prima em fardos até o acabamento do tecido propriamente dito (ARAÚJO; CASTRO, 1987). Existem operações que são apenas mecânicas, no qual, não geram efluentes e as operações básicas de uma indústria têxtil, caracterizando-se por seus altos volumes de efluentes gerados e pela alta carga poluidora (SUKRITI et al., 2017).

De acordo com Santos, Cervantes e Van Lier (2007) os processos produtivos básicos de uma indústria têxtil são:

- Beneficiamento primário: os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e sujeiras adquiridas durante os processos de fiação e tecelagem. Após essa etapa, o produto têxtil está limpo, brilhante, alvo e hidrofílico;
- Mercerização: o tratamento com solução de hidróxido de sódio aplicado sob tensão aos fios e tecidos do algodão e removidas por lavagens após o tratamento, a fim de proporcionar ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento;
- Purga: utiliza álcalis, para saponificar óleos naturais e surfactantes para emulsionar e suspender impurezas não saponificáveis, tornando a fibra mais absorvente o que melhora a eficácia dos tratamentos subsequentes, como alvejamento e tingimento. Após o banho de purga, o tecido é submetido a lavagens a quente e a frio, a fim de que o álcali residual seja removido;
- Alvejamento: utiliza produtos químicos para eliminar cor indesejável de fibras, fios ou tecidos;
- Tingimento: confere a cor aos fios e tecidos;

- Acabamentos finais: os tecidos são submetidos a uma série de processos com o objetivo de conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso.

As principais matérias-primas do setor são as fibras naturais de origem animal (seda, lã), vegetal (algodão, juta, cânhamo, linho, rami, sisal) e as fibras sintéticas, podendo ser em polímeros naturais (raiom viscose, raiom acetato) e polímeros sintéticos (acrílico, elastano, poliamida, poliéster) (SANTOS, 2010).

As constantes alterações de ordem operacional (tempo e produtos) e a diversificação da matéria-prima no processo têxtil geram vasta variedade de produtos finais e auxiliares utilizados, além de consumir aproximadamente de 120 a 180 litros de água por metro de tecido acabado (HU et al., 2016). Como consequência, altos volumes de efluentes são gerados e com alta carga poluidora são eliminados, após cumprirem seus objetivos (SILVA FILHO, 1994).

Segundo Hu et al. (2016) é necessário controlar os efluentes gerados, devido as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, principalmente em relação à sua potencialidade de toxicidade, devido aos diversos produtos químicos utilizados.

2.2 EFLUENTE TÊXTIL

Os efluentes dos diversos processos têxteis são originados em função do substrato têxtil que está sendo processado, dos corantes e dos equipamentos utilizados, necessitando de alto consumo de água. Os efluentes gerados são potencialmente poluidores com elevada carga orgânica, sendo caracterizados por sua biodegradabilidade dificultada e relativa toxicidade (ZAFRILLA et al., 2008; PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Deste modo, pode-se observar uma grande variabilidade das características quantitativas e qualitativas destes efluentes, sendo fundamental que o seu tratamento seja capaz de evitar cargas de choque nos corpos receptores (KARTHIKEYAN et al., 2017).

De acordo com Carmo (1991), os efluentes gerados por uma indústria têxtil têm características que podem sofrer modificações de acordo com a sua composição, que pode englobar uma vasta gama de corantes, surfactantes e aditivos, que na maioria das vezes são compostos orgânicos de estruturas complexas e estão presentes em

elevadas concentrações (BILAL et al., 2016). A maior parte dos efluentes têxteis gerados é proveniente dos processos de lavagem, tingimento e acabamento. Como consequência, esses efluentes caracterizam-se por possuir uma variação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e sólidos totais (ST), além da presença de metais pesados, como cromo, cobalto, cobre e zinco, entre outros (MATOS, 2011).

Dentre os principais poluentes têxteis mencionados em estudo realizado por Khandegar e Saroha (2013), estão os produtos químicos orgânicos e inorgânicos utilizados no processo de acabamento, tais como: compostos clorados, sais, substâncias colorantes, fosfato. Cerca de 10 a 50% dos corantes utilizados no processo produtivo da indústria têxtil são perdidos para o efluente.

Essa variabilidade na composição físico-química dos efluentes têxteis não altera somente sua cor, mas também resultam na flutuação do pH entre 2 e 12, sendo mais um ponto negativo que dificulta o seu tratamento (EPA, 2004). Segundo Aftab et al. (2011), quando não tratado adequadamente, esse tipo de despejo, pode ocasionar inúmeros impactos ambientais, interferindo negativamente no meio ambiente e na saúde humana.

2.2.1 Corantes

Corantes são, por definição, substâncias consideradas altamente coloridas e que possuem a propriedade de dar cor quando aplicadas a um material (ABIQUIM, 2014). Estes compostos químicos fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm), por apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem (MÓDENES et al., 2011).

Atualmente todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas. Estima-se que aproximadamente 7×10^5 toneladas de corantes sejam produzidos anualmente em todo o mundo, dos quais 10 – 15% são descarregados em corpos d'água (SUKRITI et al., 2017). A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes.

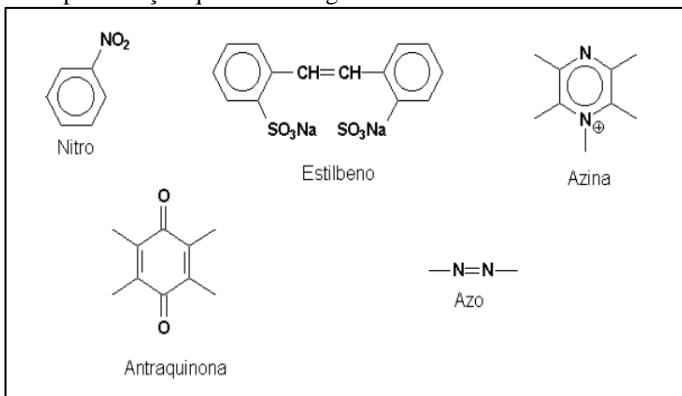
Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem

e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. E para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As cores são resultado da absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível e estão relacionadas com comprimentos de onda particulares. As moléculas dos corantes geralmente apresentam ligações duplas insaturadas e os elétrons destas ligações são móveis, o que permite sua deslocalização ao longo da molécula. Quanto maior o deslocamento, menor é a energia e maior o comprimento de onda. Para haver deslocalização de elétrons é necessário que existam ligações duplas, presença de grupos cromóforos, alternadas com ligações simples (COATES, 1969). No caso de corantes sintéticos, a deslocalização é promovida também através de anéis benzênicos ou de naftaleno. Para incentivar a deslocalização deve estar presente um grupo substituinte no anel aromático que inicie a deslocalização através da transferência de elétrons pelo efeito mesomérico, designados por auxocromos. Os auxocromos são responsáveis pela doação de elétrons, fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da sua cor, sendo os mais comuns: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999).

Na formação dos corantes os grupos de cromóforos mais importantes são: azo ($-N=N-$), carbonila ($C=O$) (incluindo antraquinonas), ftalocianina, íon arilcarbonil, sulfuroso, polimetino e nitro (Figura 2).

Figura 2. Representação química de algumas unidades estruturais dos corantes.



Fonte: Souza (2009).

Os principais grupos de corantes são classificados também de acordo com o método pelo qual ele é fixado a fibra têxtil, conforme apresentados na Tabela 1. Normalmente, a fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas ou pela adsorção do corante ou derivado, gerados por reações químicas durante o processo de tingimento (ZANONI; CARNEIRO, 2000).

Tabela 1. Classificação de corantes, característica, forma de fixação e porcentagem não fixada.

Classificação dos corantes	Características	Fibras de aplicação	Porcentagem não fixada
Ácido	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem	Fibras proteicas e poliamidas	5-20%
Pré-metálico	Aniônico, baixa solubilidade e bem resistente à lavagem	Fibras proteicas e poliamidas	2-10%
Direto	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem	Fibras celulósicas e viscose	5-30%
Básico	Catiônico e altamente solúvel	Fibras acrílicas	0-5%
Disperso	Dispersão coloidal, pouquíssimo solúvel e bem resistente à lavagem	Fibras sintéticas: poliéster, nylon, fibras acrílicas e acetato de celulose	0-10%
Reativo	Aniônico, altamente solúvel e bem resistente à lavagem	Fibras celulósicas, proteicas e poliamida	10-50%
Enxofre	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas	10-40%
Vat ou a Cuba	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas	5-20%
Azóico	Coloidal após reação com a fibra. Insolúvel	Fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida	2-3%

Fonte: Adaptado de Cardoso (2011).

Por serem compostos complexos, alguns corantes são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida, sendo muitas vezes, impossível traduzi-los por fórmula química ou nomenclatura química, mas sim pelos seus nomes e grupos comerciais (NAGEL-HASSEMER et al., 2006; BILAL et al., 2016).

Experimentalmente, o comprimento de onda pode ser detectada por espectrofotometria através da leitura da absorbância, no comprimento de onda de maior absorção realizada na faixa da região Vis (380 a 800 nm). A formação de ligações intermoleculares influenciará nos processos de adsorção das moléculas do corante no adsorvente, uma vez que o corante pode encontrar resistência até atingir o sítio adsorvente (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

2.2.2 Produtos químicos auxiliares

Segundo Sukriti et al. (2017) um produto auxiliar pode ser definido como um reagente químico, formulação ou preparação, que permite que o processo têxtil seja conduzido de forma mais eficiente, preenchendo os requisitos pretendidos no produto final como: peso, toque, recuperação de ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, anti encolhimento, entre outros.

A sua seleção é função do sistema fibra-corante e do processo em si, apresentando como fatores relevantes à qualidade e o aspecto econômico. A aplicação destes produtos facilita o fenômeno de adsorção e é uma prática comum tanto na estamparia quanto na tinturaria, utilizando-se desde ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos (HU et al., 2016).

Geralmente a aplicação destes produtos no processo da tinturaria resulta em uma coloração uniforme em todo o tecido ou material, enquanto que no processo da estamparia são obtidos desenhos com uma ou várias cores. Na Tabela 2, são apresentados alguns auxiliares e suas aplicações no processo têxtil.

Tabela 2. Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações.

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de Sódio Sulfato de Sódio	Retardantes
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de Sódio e Carbonato de Sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corantes
Agentes Oxidantes	Peróxido de hidrogênio e Nitrito de Sódio	Insolubilizastes de corantes na fibra após tingimento
Agentes Redutores	Hidrossulfito de sódio e Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos, solubilizantes
Carreadores	Organoclorados	Aumenta a absorção (fixação)

Fonte: Perruzo, (2003).

Como pode ser observado na Tabela 2, existe uma enorme diversidade desses produtos auxiliares e sua classificação é praticamente impossível, dificultando seu tratamento devido ao fato de serem altamente recalcitrantes (FREY; SURIAN, 2000).

2.3 O EFEITO DOS EFLUENTES TÊXTEIS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA

Os efluentes têxteis são responsáveis por provocarem diversas perturbações ao meio ambiente. Considerados altamente poluentes, esses efluentes podem causar alterações no ecossistema aquático, como a diminuição da transparência da água, penetração da radiação solar e o aumento da mortalidade de peixes e outros seres vivos, além de serem carcinogênicos e mutagênicos (KARTHIKEYAN et al., 2017).

Grande parte dos corantes utilizados no processo têxtil apresentam estruturas químicas altamente estáveis, resistentes e recalcitrantes, o que dificulta sua degradação, seja ela, por processo biológico, químico ou físico. De acordo com Hao et al. (2000), a

disposição incorreta de corantes utilizados nos efluentes têxteis pode acarretar a curto, médio e longo prazo problemas eco toxicológicos introduzindo potencial de bioacumulação, principalmente nos corantes baseados em metais pesados, enxofre e grupamentos azoicos.

Para Sukriti et al. (2017), a formação de subprodutos carcinogênicos e mutagênicos é resultado da biotransformação de alguns corantes, responsável pela formação de aminas aromáticas, benzidinas e outros intermediários, os quais, contribuem significativamente para atividade mutagênica de águas superficiais poluídas por efluentes têxteis.

Por serem compostos recalcitrantes (ou refratários), ou seja, compostos que não são ou são parcialmente biodegradados, os efluentes têxteis apresentam efeitos de acumulação, podendo atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Segundo Hu et al. (2016), os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem ser observados ao longo da cadeia alimentar, eventualmente em seres humanos, como resultado da bioacumulação destes compostos.

De acordo com Zhang et al. (2012), dois aspectos devem ser avaliados com relação à toxicidade dos corantes: o efeito agudo, que ocorre após exposição de curta duração; e o efeito crônico, que surge após longo período de exposição. Na pesquisa realizada por Villegas-Navarro et al. (2001), a toxicidade dos efluentes de cinco indústrias têxteis foi avaliada utilizando como organismo-teste o microcrustáceo *Daphnia magna*. Os autores observaram o efeito tóxico agudo para todos os efluentes têxteis estudados.

Devido à sua própria natureza, a presença dos corantes é facilmente perceptível a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações baixas (BILAL et al., 2016). Desta maneira, quando a carga de poluentes proveniente de uma indústria, ultrapassada a capacidade de autodepuração de um corpo receptor, este então, fica totalmente contaminado, podendo iniciar uma sequência de contaminações de outros corpos hídricos a jusante, além de uma possível contaminação de animais e seres humanos através do consumo destas águas.

Diante do exposto vários estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias capazes de melhorar o tratamento de efluente das indústrias têxteis, tais como a adsorção, coagulação, floculação, oxidação e mais recentemente a eletrocoagulação (BAYRAMOGLU; EYVAZ; KOBYA, 2006).

2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Os métodos convencionais de tratamento dos efluentes têxteis podem ser classificados, genericamente, como (KUMAR et al., 2017):

- Primários: para remoção dos sólidos e matéria orgânica pela sedimentação, coagulação/floculação e flotação;
- Secundários ou biológicos: que têm como função a remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica biodegradável, geralmente por lodos ativados, filtros biológicos, reatores ou sistemas de lagoas;
- Terciários: empregados normalmente para viabilizar o reuso da água.

A escolha do processo, ou sequência de processos depende das características do efluente, qualidade requerida do efluente final, custo, disponibilidade de área e tecnologia adequada, além de avaliar o enquadramento deste efluente final tratado na legislação ambiental e estimar a capacidade de autodepuração do corpo receptor.

Na indústria têxtil nacional, os processos de tratamento mais utilizados são o biológico e o tratamento físico-químico, porém, tais métodos apresentam algumas limitações no âmbito da sua aplicabilidade, eficiência e encargos. De acordo com Pereira et al. (2010), o tratamento convencional não é efetivo na remoção de corantes, pois a maioria destes compostos é resistente a esses tratamentos. Segundo Paschoal e Tremiliosi-Filho (2005), a remoção de corantes de efluentes têxteis é uma tarefa desafiadora, porque em geral, eles são estáveis e de difícil degradação. A baixa eficiência de remoção destes compostos ocorre devido às suas estruturas aromáticas complexas que resistem à luz solar, agentes oxidantes e microrganismos.

Normalmente os processos utilizados em estações de tratamento de efluentes têxteis, envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como por exemplo: polímeros, sais de ferro e sais de alumínio. Entretanto, mesmo em baixas concentrações, os corantes podem causar impactos devido a sua toxicidade, podendo romper o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor (VON SPERLING, 2005).

Com isso, vários estudos têm sido relatados na literatura sobre técnicas de remoção de cor por diferentes processos como: sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização),

transferência de fases (extração por solventes, adsorção), separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise), processos oxidativos avançados e eletroquímicos, entre outros (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). O uso destes métodos acoplados e de novas técnicas tem sido testado. Portanto, uma ampla gama de tratamentos vem sendo investigada para este fim, incluindo os processos de eletrocoagulação e adsorção.

2.5 ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrocoagulação (EC) é um processo de tratamento que tem se tornado atrativo para a aplicação em diversas águas residuárias. Este processo apresenta uma gama de benefícios, incluindo a compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, receptividade à automação e custo-benefício (SILVA et al., 2015). A EC tem sido utilizada durante a maior parte do século XX e recentemente, novas pesquisas têm sido realizadas com estes processo, devido ao aumento das restrições ambientais em relação ao tratamento das águas residuais (ZAROUAL et al., 2006; SONG et al., 2017).

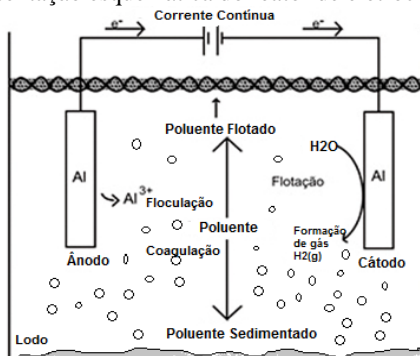
Atualmente a eletrocoagulação tem sido aplicada ao tratamento de águas residuais como chorume, efluente de lavanderia, águas com nitrato e arsênio, efluentes de indústrias alimentícias e com proteínas, entre outros. (QI; YOU; REN, 2017). De acordo com diversos autores da literatura, a eletrocoagulação é uma das técnicas mais eficientes para remover cor e carga orgânica de águas residuais (DANESHVAR et al., 2007; MERZOUK et al., 2009), bem como metais pesados (MERZOUK et al., 2009), nitrogênio e fósforo (GILI, 2015) e salinidade. (LIN; SHYU; SUN, 1998).

A eletrocoagulação é um tipo de tratamento eletroquímico, no qual se utiliza ânodos sacrificiais para produzir agentes coagulantes em solução, promovendo a remoção ou a degradação de poluentes, por meio da oxidação/redução dos eletrodos (MELO et al., 2008; QI; YOU; REN, 2017). Este processo ocorre devido ao fornecimento de energia elétrica na célula, que leva à descarga de íons com perda de carga pelos cátions e ânions presentes no sistema. Ao perderem cargas, os ânions cedem elétrons, sofrendo oxidação, e os cátions recebem elétrons, sofrendo redução. Essas reações acontecem entre os eletrodos mergulhados em uma solução condutora, onde se estabelece uma diferença de potencial elétrico promovendo a reação (SEIFRTOVÁ et al., 2009).

Neste processo ocorrem fenômenos físicos e químicos: o coagulante é gerado *in situ* por meio de reação redox (através da oxidação eletrolítica), ocorre a desestabilização dos contaminantes, quebra de emulsão e agregação das fases desestabilizadas em forma de flocos (SONG et al., 2017). As espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos durante ou ao final do processo industrial.

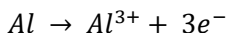
Quando o alumínio ou o ferro são utilizados como materiais dos eletrodos, íons de $\text{Fe}(\text{aq})^{3+}$ ou $\text{Al}(\text{aq})^{3+}$, imediatamente sofrem reações espontâneas, produzindo íons metálicos no ânodo e íons hidroxila no cátodo (SONG et al., 2017). Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas (Figura 3). Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo de sua densidade (BENSADOK et al., 2007).

Figura 3. Representação esquemática do reator de electrocoagulação.

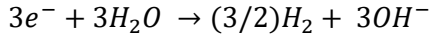


Fonte: Mollah et al. (2004).

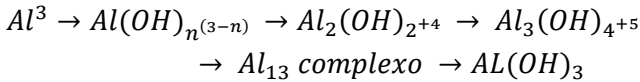
A Electrocoagulação com eletrodos de alumínio ocorre com três principais reações: a reação de oxidação no ânodo (Equação 1); a reação de redução no cátodo (Equação 2) e a reação de hidrólise (Equação 3). Estas três reações promovem a formação de Al^{3+} que é hidrolisado para a formação de hidróxidos monoméricos ou poliméricos (PANIZZA; CERISOLA, 2010; HAKIZIMANA et al., 2017).



Equação 1



Equação 2



Equação 3

A formação Al^{3+} gerado na reação de oxidação no ânodo possui a capacidade de provocar a aglomeração de produtos orgânicos coloidais através da redução do valor absoluto do Potencial Zeta, para um nível em que as forças de Van Der Waals (atração) são maiores do que as forças de repulsão entre as cargas negativas dos colóides (METCALF; EDDY, 2003). No entanto, o cátion de alumínio pode seguir por diversos caminhos disponíveis, de modo que ele pode agir diretamente com o poluente a ser hidrolisado e formar complexos, ou pode se precipitar dependendo do pH da solução, concentração e das propriedades do poluente (MOLLAH et al., 2001).

A eficiência da remoção de poluentes de águas residuais pelo processo de eletrocoagulação depende de diversos parâmetros que influenciam na qualidade da remoção dos poluentes, dentre eles estão: o pH do meio, a intensidade da corrente, o material componente dos eletrodos, o tempo de eletrólise, a distância e a conexão entre os eletrodos, além das características desejadas no efluente tratado (GIORDANO; FILHO, 2000; SONG et al., 2017). Tais parâmetros influenciam diretamente na eficiência do processo, nos custos operacionais, no consumo dos eletrodos, no consumo de energia e na viabilidade econômica do tratamento (BAYRAMOGLU; EYVAZ; KOBYA, 2007).

2.5.1 Aplicações da eletrocoagulação no tratamento de efluentes

Encontram-se na literatura diversos estudos utilizando esta técnica em diferentes efluentes, como por exemplo, águas residuais de chorume, lavanderia, águas com nitrato e arsênio (SONG et al., 2017), no tratamento de águas residuais urbanas, emulsão de óleo-água (BASTINELLI et al., 2019; CHEN; CHEN; YUE, 2000), remoção a suspensão de argila (MATTESON et al., 1995), de metal

pesado (DIAZ et al., 2003), efluentes da indústria galvânica (THEODORO, 2010), entre outros.

Na Tabela 3 estão sumarizados alguns estudos realizados aplicando-se a técnica de eletrocoagulação nos efluentes têxteis e os principais resultados obtidos.

Tabela 3. Principais estudos relacionados à utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente têxtil.

Referência	Objetivo/Efluente tratado	Material dos eletrodos utilizados	Eficiência de remoção
Souza (2016)	Remoção do corante azul 5G, através da adição de coagulante a base de <i>Moringa oleifera Lam.</i>	Ferro	89%
Tyagi et al. (2014)	Remoção do corante Dark Orange	Alumínio	95%
Zaroual et al. (2006)	Remoção de corante com ácido, reactive	Ferro e carbono	95%
Aoudj et al. (2010)	Remoção de corantes de efluente proveniente da indústria têxtil	Alumínio	≥ 98%
Verma et al. (2012)	Remoção de Cr (III) e Cr (VI)	Ferro	100%
Bayramoglu et al. (2004)	Remoção de DQO em efluentes têxteis	Ferro e alumínio	≥ 65%
Mollah et al. (2010)	Remoção do corante Laranja II	Alumínio	95%
Sengil e Ozacar (2009)	Remoção do corante 5 Preto Reativo	Ferro	99%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos diversos estudos da literatura apresentados na Tabela 3, conclui-se que a utilização da eletrocoagulação pode ser uma alternativa no tratamento proposto na presente tese, pois além de requerer equipamentos simples e de fácil operação, há controle na liberação do agente coagulante formado flocos mais estáveis com características que facilitam a sua remoção (QI; YOU; REN, 2017). A

combinação do tratamento de eletrocoagulação com outros métodos pode levar a melhores eficiências de remoção dos corantes em comparação com o uso isolado desta tecnologia (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

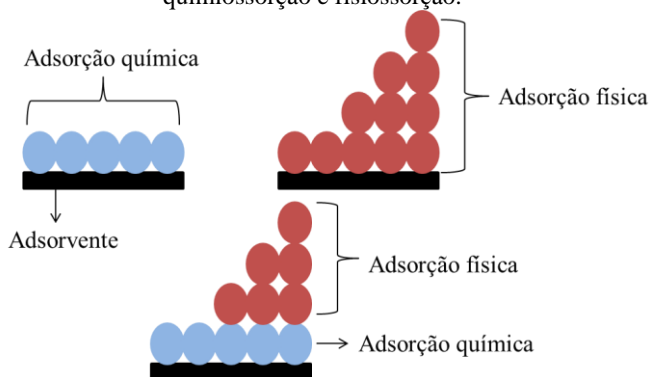
2.6 ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, como uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). A espécie que se acumula na superfície do material é normalmente denominada de adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula é denominada de adsorvente (KUNZ et al., 2002).

A adsorção sólido-líquido é um dos processos mais utilizados, isto porque certos sólidos apresentam grande potencial de concentrar, em sua superfície os contaminantes presentes em soluções aquosas pelas forças físicas ou químicas que as mantêm unidas (LIRA JR. et al., 2017).

Devido à presença dessas forças, o mecanismo de adsorção pode ser classificado como de natureza física ou química. A adsorção física (fisiossorção) é o resultado de forças intermoleculares fracas, conhecidas por forças de Van der Waals. Outra característica importante na fisiossorção é a formação de monocamadas sobrepostas na superfície do adsorvente onde, à medida que o número de monocamadas aumenta, a força de adsorção diminui (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção química (quimiossorção) é o resultado da interação química entre o composto adsorvido e o sólido adsorvente, em que ocorrem ligações eletrostáticas ou o compartilhamento de elétrons, sendo geralmente irreversível (MCKAY, 1996). Esse tipo de adsorção se dá em uma única camada, podendo haver, após isso, a formação de outras camadas apenas pelo processo da fisiossorção. Tais mecanismos de adsorção estão ilustrados na Figura 4.

Figura 4. Representação das camadas de adsorbato no mecanismo de quimiossorção e fisiossorção.



Fonte: Adaptado de Guimarães, (2015).

A eficiência da adsorção sólido-líquido depende de algumas variáveis como: pH e temperatura do meio líquido, polaridade da substância e pressão. Além disso, a escolha do adsorvente deve ser definida levando em consideração área superficial, alta seletividade e capacidade de regeneração (FIGUEREDO et al., 2000). Outro fator extremamente importante quando se trata de adsorção é o estudo da cinética e isoterma de adsorção do conjunto sólido-líquido em questão.

O estudo cinético de adsorção é muito importante, pois permite otimizar os parâmetros de controle do processo de adsorção que são influenciados por fatores como ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação, assim como, determinar o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio da adsorção (CHATTERJEE et al., 2005). Para que ocorra este processo, o mecanismo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas, sendo elas: transferência do soluto presente na solução aquosa até o filme presente na interface sólido/líquido que engloba o adsorvente; a difusão do soluto pelo filme até a superfície do adsorvente, também denominada como transferência de massa ou difusão interfacial; a difusão do soluto pelos poros do adsorvente, conhecida como difusão intrapartícula; e a ligação do soluto aos sítios do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Logo, os modelos cinéticos são utilizados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada etapa adsorptiva específica, que ocorre entre o adsorbato/adsorvente (DABROWSKI, 2001).

Já as isotermas de adsorção são essenciais na escolha do adsorvente, já que descrevem a forma de como o adsorbato interage com

o adsorvente e qual seu comportamento em diferentes sistemas. Além disso, as isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre a afinidade do adsorbato/adsorvente, os mecanismos de adsorção e as propriedades da superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001). Quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície externa do adsorvente e nos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos, até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (METCALF; EDDY, 2015). Existem diversas equações que analisam os dados obtidos experimentalmente, podendo ser representadas por modelos teóricos, empíricos ou uma combinação de ambos.

2.6.1 Aplicação da técnica de adsorção no tratamento de efluente têxtil com adsorventes de resíduos de biomassa

Com os inúmeros trabalhos da literatura, conclui-se que a adsorção provou ser um dos métodos físico-químicos mais eficazes para a remoção de poluentes em efluentes. O carvão ativado convencional é um material conhecido, poroso, com grande área superficial específica, rápida cinética de adsorção, sendo um excelente adsorvente para a remoção de contaminantes orgânicos (ADINATA et al., 2007; GONÇALVES et al., 2013). Assim como o carvão ativado, outros materiais como zeólitas, polímeros, sílica gel e alumina são empregados em processos de adsorção. No entanto, devido ao alto custo de produção e regeneração destes materiais sintéticos, há um aumento no interesse em alternativas de matrizes orgânicas, que em consonância ao desenvolvimento sustentável, também podem reduzir o custo total de produção de carvões ativados (DURAL et al., 2011; ROVANI et al., 2016). Em função disto, alguns pesquisadores tem se concentrado na utilização de novos adsorventes, baratos e abundantes, com grande potencial de valorização, como resíduos agrícolas e resíduos de biomassa (NOR et al., 2013; KANKILIÇ et al., 2016; AHMED, 2017).

A utilização de resíduos de biomassa para produzir carvão ativado é uma linha de pesquisa relativamente recente e com grande potencial (REFFAS et al., 2010; KOSEOGLU; AKMIL-BASAR, 2015). Estes resíduos estão disponíveis de forma abundante, o que viabiliza a sua conversão em produtos com valor agregado, como carvão ativado,

resultando na resolução de problemas ambientais, como acúmulo de resíduos agrícolas, poluição de água e ar, além de serem eficazes na adsorção de poluentes (NOR et al., 2013).

Várias pesquisas relatam o potencial de utilização de carvão ativado obtido através do aproveitamento de resíduos de diferentes biomassas com baixo custo e alta eficiência. Tais estudos vêm avaliando a capacidade de adsorção de materiais naturais ou os resíduos/subprodutos das indústrias ou materiais preparados sinteticamente, que apresentam um menor custo e podem ser utilizados *in natura* ou após algum tipo de ativação, geralmente substituindo os carvões ativados ou adsorventes mais caros (GUPTA; SUHAS, 2009).

Na literatura são encontrados alguns estudos que utilizam carvão ativado produzido através do aproveitamento de resíduos de diferentes biomassas, como por exemplo, sementes de abacate (ELIZALDE-GONZÁLEZ et al., 2007), casca de palmeira (ADINATA et al., 2007), casca de café (GONÇALVES et al., 2013), casca de laranja (KOSEOGLU; AKMIL-BASAR, 2015), bagaço de maçã (ROVANI et al., 2016), *Phragmites australis* (KANKILIÇ et al., 2016; AHMED, 2017) e casca de frutas (ISLAM et al., 2017). Dentre os vários resíduos de biomassa estudados, as folhas de árvores também se tornaram alvo desta temática, e vêm sendo consideradas como matéria prima potencialmente promissora para a produção de carvão ativado (GUO; LUA, 2002; SUMATHI et al., 2009; NOR et al., 2013; KANKILIÇ et al., 2016; AHMED, 2017).

As folhas são basicamente constituídas por três componentes diferentes: celulose, hemicelulose e lignina. A lignina é o principal componente da biomassa responsável pelo processo de adsorção, pois apresenta alto teor de carbono e uma estrutura molecular semelhante ao carvão betuminoso (SUHAS et al., 2007; ROSS; POSSETI, 2018). Entretanto, a quantidade relativa de lignina presente em cada folha, pode variar em função do tipo e da espécie vegetal avaliada. Pesquisas recentes apontam resultados satisfatórios na remoção de poluentes pelo processo de adsorção com folhas de *Posidonia oceânica L.* (DURAL et al., 2011), palmeiras (*Pinus brutia Ten.*) (DENIZ; KARAMAN, 2011; SOLIMAN et al., 2016), grama *Reedy* (XU et al., 2014), salgueiro (*Salix alba*) (LIU et al., 2016), ginkgo (*Ginkgo biloba*) (ZHU et al., 2018) e abacaxi (*Ananas comosus*) (BELTRAME et al., 2018). Contudo, observa-se que ainda existem algumas lacunas do conhecimento no que diz respeito a diferentes técnicas de ativação, obtenção de novas fontes de resíduos, na completa caracterização dos adsorventes (análise

estrutural, textural e morfológica) e na aplicação para remoção de diferentes contaminantes.

2.7 *PERSEA AMERICANA MILL.*

A *Persea americana Mill.* comumente nomeada como “Abacateiro” é uma espécie nativa da América Central e México, pertencente à família das *Lauraceae* e ao gênero *Persea*, que é dividido em dois subgêneros: *Persea* e *Eriodaphne*. As variedades do subgênero *Eriodaphne* não são produzidas comercialmente, devido à baixa qualidade de seus frutos e ausência quase total de polpa (KOLLER, 2002).

A árvore do abacateiro tem crescimento relativamente rápido, podendo alcançar de 10 a 20 metros de altura. Sua copa pode ser densa, ereta ou espalhada, dependendo da diversificação na fertilidade do solo, do clima e do tipo de cultivo implantado. Suas folhas são alternadas e persistentes, com formato oval, lanceolada ou elíptica e dimensões em torno de 10 a 30 cm de comprimento e 3 a 10 cm de largura (VALE, 2017) (Figura 5).

Figura 5. Árvore de *Persea americana Mill.* (Abacateiro).



Fonte: Autor.

O abacateiro é amplamente cultivado em diferentes estados no Brasil, situando o país em sexto lugar no ranking dos maiores produtores mundiais (FAO, 2017). A maior parte da produção comercial está concentrada nas regiões sudeste e sul do país, sendo os maiores estados produtores da região sudeste São Paulo e Minas Gerais, e da região Sul o estado do Paraná. Em 2013, o Brasil produziu aproximadamente 157,6 mil toneladas de abacate em uma área de 9,4 mil hectares (FAO, 2016). O Estado de São Paulo (79,3 milhões de frutos) e Minas Gerais (41,3 milhões de frutos) juntos tiveram a participação de 76,9% do mercado de produção. No mesmo ano, estado de Santa Catarina foi responsável por uma produção de cerca de 11,5 toneladas de abacate (EPAGRI, 2013).

Seus frutos têm sido foco de vários estudos que o caracterizam como um alimento saudável e até mesmo na produção de adsorventes de baixo custo (ELIZALDE-GONZÁLEZ et al., 2007; PALMA et al., 2016; MULUH et al., 2017; REGTI et al., 2017). Entretanto em um levantamento bibliográfico realizado sobre o processo de adsorção com carvão ativado produzido a partir de folhas de abacateiro, *Persea americana* Mill., não foram encontrados dados relacionados com a ligação desta espécie de folhas em processos de adsorção.

2.8 CÁSSIA FISTULA L.

A *Cássia fistula* L. é conhecida popularmente como “Chuva de ouro” ou “Canafistula”, pertencente à família das *Fabaceae* e subfamília *Caesalpinioideae*. Nativa da Índia distribuem-se em vários países tais como África do Sul, México, China e Brasil (VIEGAS J. et al., 2006). É uma espécie exótica, que foi introduzida no Brasil há muitos anos, encontrando-se bastante disseminada e sendo amplamente utilizada como árvore ornamental em ruas, praças e jardins. Seu tronco é pouco tortuoso, com a casca cinza-esverdeada, podendo atingir até 15 m de altura. Sua copa é arredondada, com cerca de 4 m de diâmetro e suas folhas pinadas com 4 a 8 pares de folíolos elípticos, acuminados e de cor verde-viva, conforme apresentado na Figura 6 (MANE et al., 2012).

Figura 6. Árvore de *Cássia fistula* L. (Chuva de ouro).



Fonte: Autor.

Além de suas qualidades ornamentais, ela apresenta propriedades medicinais, onde os extratos de várias partes da árvore, tais como: raiz, casca, flor e frutos são utilizados como agente anti-inflamatório, antifúngico e antibacteriano. Possui importância ecológica devido sua fixação de nitrogênio da atmosfera no solo, através da simbiose de bactérias com os nódulos de suas raízes. Além de aliviar os níveis de poluição do ar, como um possível agente para remover metais pesados a partir de depósitos de resíduos (DAVISON, 2004).

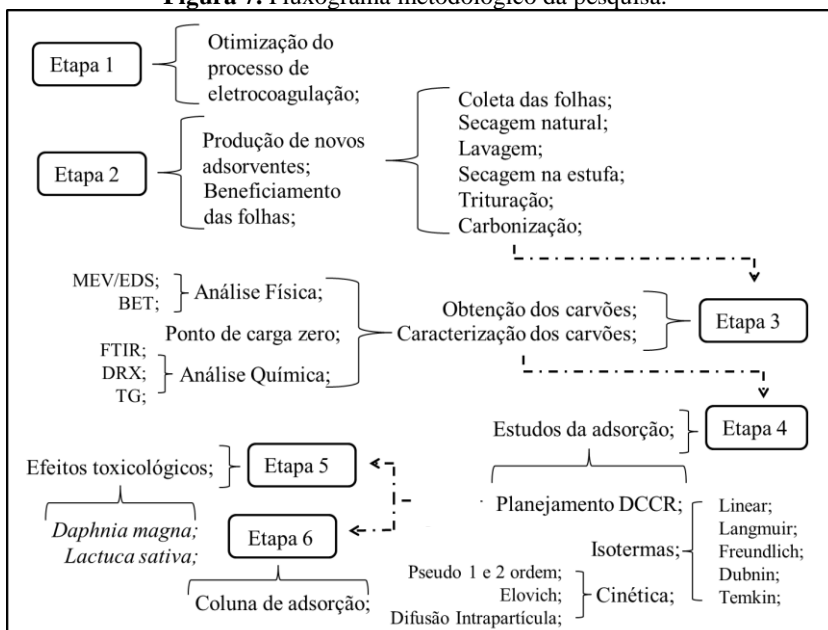
Suas folhas, casca de caule, casca de vagens, ramos, massa interna de vagens e cinza têm sido foco de vários estudos de uso fitoterápico e como adsorventes de baixo custo (HANIF et al., 2007; ABBAS et al., 2008; SENNIAPPAN et al., 2016; SIKRI; DHANDA; DALAL, 2018). Contudo, em um levantamento bibliográfico da literatura pertinente sobre o processo de adsorção com carvão ativado produzido a partir de folhas de *Cássia fistula* L., não foram encontrados dados relacionados com a ligação desta espécie de folhas em processos de adsorção. Estudos relacionados com outras partes da espécie *Cássia fistula* L. já foram relatados na literatura, investigando a produção de

carvão ativado a partir de suas vagens, casca de vagens e caule, ramos, massa interna de vagens e a cinza de casca de vagens, bem como a sua ótima eficiência em processos adsorptivos (HANIF et al., 2007; ABBAS; ZAFAR; ARSHAD, 2008; VILAYATKAR; GADEGONE; RAHANGDALE, 2015; SENNIAPPAN et al., 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) associado ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os experimentos foram planejados de forma objetiva, apresentando um total de seis etapas diferenciadas, inter-relacionadas e interdependentes, sendo que a partir da etapa 2 os resultados obtidos foram utilizados como dados iniciais das etapas seguintes, conforme apresenta a Figura 7.

Figura 7. Fluxograma metodológico da pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

O efluente têxtil sintético utilizado nos ensaios foi preparado de acordo com a metodologia proposta por Mo et al. (2007), contendo dois corantes reativos (*Levafix Brilliant Red E4BA* e *Remazol Preto B 133%*) e substâncias químicas auxiliares, preparados em pH 7,0. Tais corantes

representam uma classe importante de poluentes orgânicos que são frequentemente classificados como tóxicos e recalcitrantes (CARDOSO et al., 2011). A concentração de cada componente do efluente sintético está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição do efluente têxtil sintético.

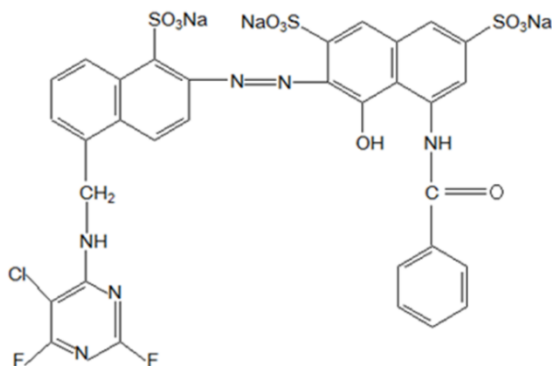
Composição	Concentração (g.L ⁻¹)
<i>Levafix Brilliant Red E4BA</i>	0,020
<i>Remazol Preto B 133%</i>	0,020
NaCl	2,000
Álcool Polivinílico	0,125
Na ₂ SO ₄	0,188

Fonte: Adaptado de Mo et al. (2007).

As concentrações dos corantes foram definidas para não haver saturação no Espectrofotômetro de Absorção UV/Vis de varredura, onde foram realizadas as leituras para obtenção da intensidade da cor dos corantes. A concentração de cloreto de sódio (NaCl) baseou-se na quantidade média encontrada no efluente têxtil industrial real.

O corante *Levafix Brilliant Red E4BA* (C₂₉H₂₂ClN₇O₁₁S₃, 776,16 g.mol⁻¹, Figura 8) apresenta ligações fortes contendo grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas, os grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com os grupos amino das poliamidas (GAN; ALLEN; MATTHEWS, 2004).

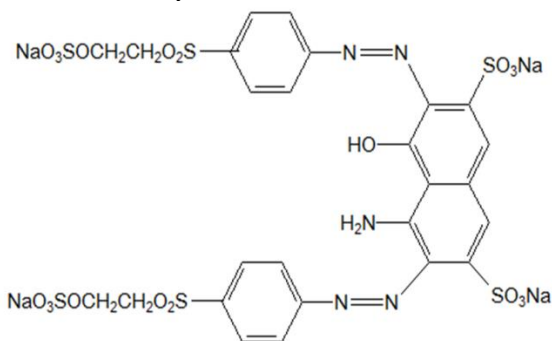
Figura 8. Fórmula estrutural plana do corante *Levafix Brilliant Red*.



Fonte: Cardoso, (2011).

O corante *Remazol Preto B 133%* ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{17}S_6$, 959 g.mol^{-1} , Figura 9) apresenta estrutura química complexa, com duas ligações azo, dois grupamentos reativos e quatro grupos sulfonados. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (QUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 9. Fórmula estrutural plana do corante *Remazol Preto B 133%*.



Fonte: Cardoso, (2011).

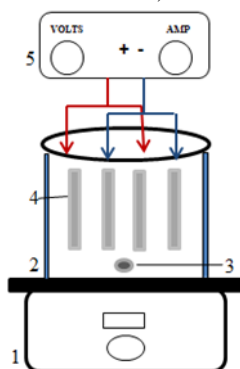
De acordo com Quaratini e Zanoni (2000) os corantes reativos caracterizam-se por apresentarem grupos quimicamente ativos, com alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, capaz de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil e estendida na bioquímica para purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes nos seres vivos. Deste modo, resíduos destes corantes são altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo e apresentam tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos (CARDOSO et al., 2011).

3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

Os experimentos foram realizados em um reator de eletrocoagulação de bancada, constituído por um béquer de vidro como célula eletroquímica, com volume útil de 1 L. O reator foi equipado com dois pares de eletrodos de alumínio (ânodo e cátodo), no formato de placas planas retangulares, com dimensões de 16 cm x 0,5 cm x 0,2 cm.

A intensidade de corrente contínua aplicada foi controlada através da fonte de alimentação digital ajustável (modelo PS - 1001), com variação de tensão de 0 a 30 V e de corrente de 0 a 10 A. O conjunto de eletrodos inseridos verticalmente no reator ficou parcialmente imerso na solução, resultando em uma área efetiva de $0,643 \text{ m}^2$ e arranjado dentro da célula eletrolítica de modo monopolar paralelo. A esquematização do reator de electrocoagulação é apresentada na Figura 10.

Figura 10. Representação esquemática do reator da electrocoagulação monopolar paralelo. 1- Agitador magnético; 2- Célula electroquímica; 3- Barra magnética; 4- Eletrodos de Alumínio; 5- Fonte de alimentação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O reator continha um sistema de agitação para promover a homogeneização do efluente durante o tempo de eletrólise, fazendo com que ocorresse o aumento ou controle do movimento Browniano do sistema aquoso e contribuindo para a formação de flocos através do contato partícula e agente coagulante (THEODORO, 2010). Com base em outros estudos (KOBYA et al., 2003; AOUDJ et al., 2010; CAN et al., 2006) a velocidade de agitação foi fixada em 200 rpm, desligando a agitação após cessar a aplicação da corrente.

Devido à ampla faixa de variabilidade de tempo de eletrólise (0 - 120 min) e intensidade de corrente (0,6 - 200 A) encontrada na literatura, foram definidos os níveis máximos e mínimos destes parâmetros, na procura de seus valores pseudo-ótimos no planejamento fatorial experimental detalhado a seguir.

3.2.1 Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de eletrocoagulação

O delineamento composto central rotacional (DRRC) consiste na obtenção de um modelo matemático representativo, em termos dos parâmetros principais, que descrevem dentro de certo nível de confiança, certos fenômenos utilizando o mínimo possível de experimentos, permitindo o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos, resultando em objetividade científica nas conclusões (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

De modo a obter melhor estimativa de operação do reator de eletrocoagulação, foram analisadas duas variáveis do processo, sendo elas: pH inicial da solução (X_1) e intensidade de corrente (X_2) e como variável dependente (resposta) a remoção dos corantes. Os valores das variáveis independentes foram definidos com base em estudos encontrados na literatura (CHANG et al., 2007; CAÑIZARES et al., 2007; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SECULA; CRETESCU; PRETESCU, 2011).

No planejamento fatorial experimental foram utilizados quatro ensaios com pontos fatoriais (+1 e -1), quatro ensaios com os pontos axiais (+1,41 e -1,41) e quatro ensaios com os pontos centrais (0), totalizando 12 ensaios, executados em duplicata. O tempo de eletrólise foi determinado em função da remoção dos corantes no efluente através de ensaios preliminares que demonstraram remoção dos corantes na ordem de 80% após 30 minutos. Após a aplicação do processo de eletrocoagulação, as amostras foram mantidas em repouso por 60 minutos para sedimentação dos flocos, sendo posteriormente analisadas. A matriz do delineamento experimental da eletrocoagulação está representada na Tabela 5.

Tabela 5. Matriz de dados do DCCR para o processo de eletrocoagulação.

	Ensaio	X ₁	Intensidade de corrente (A)	X ₂	pH
Pontos Fatoriais	1	1	43	1	3,5
	2	1	43	-1	2,5
	3	-1	23	1	3,5
	4	-1	23	-1	2,5
Pontos Centrais	5	0	33	0	3,0
	6	0	33	0	3,0
	7	0	33	0	3,0
	8	0	33	0	3,0
Pontos Axiais	9	1,41	53	0	3,0
	10	-1,41	13	0	3,0
	11	0	33	-1,41	4,0
	12	0	33	-1,41	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como variável dependente do planejamento, a concentração dos corantes no efluente foi avaliada por espectrofotometria através da leitura da absorbância, utilizando espectrofotômetro (Hach modelo DR/5000) no comprimento de onda de maior absorção do efluente na faixa do visível (380 a 800 nm). Nas condições experimentais pode-se aplicar a lei de Lambert-Beer entre as concentrações dos corantes e a absorbância das soluções. A remoção dos corantes (RC%) foi avaliada conforme a Equação 4.

$$RC (\%) = \frac{C_{c_{ST}} - C_{c_T}}{C_{c_{ST}}} \times 100$$

Equação 4

Onde, C_{c_{ST}} corresponde ao valor da concentração dos corantes no comprimento de maior absorbância na região visível no efluente sem o tratamento; e C_{c_T} corresponde ao valor da concentração dos corantes no comprimento de maior absorbância na região visível do efluente tratado.

Posteriormente, a análise estatística dos resultados de todos os ensaios da matriz foi realizada por meio do programa *Statistica*® (Statsoft, Inc), que possibilitou a obtenção do modelo matemático

quadrático relacionando à remoção dos corantes com as variáveis testadas: intensidade de corrente e pH. A representação gráfica do modelo, com auxílio do gráfico de superfície de resposta, orientou a determinação da região ótima de operação da eletrocoagulação.

3.3 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES PROVENIENTES DAS FOLHAS DE *CÁSSIA FISTULA L.* E *PERSEA AMERICANA MILL.*

Os resíduos e subprodutos da agricultura têm sido utilizados como adsorventes para a remoção de poluentes oriundos da atividade industrial devido ao seu baixo custo e disponibilidade em abundância (DENG et al., 2011). Em virtude disso, comumente são utilizados resíduos agrícolas como matéria-prima para a fabricação do carvão ativado, por serem materiais ricos em carbono e lignocelulose (HAYASHI, 2000).

As folhas usadas no presente estudo foram recolhidas após sua queda natural e lavadas completamente com água destilada, a fim, de remover quaisquer detritos e material particulado. Em seguida, as folhas limpas passaram por uma etapa de secagem, primeiramente à temperatura ambiente e depois em estufa à 60°C por 48 horas. Após esta etapa, as folhas foram trituradas e peneiradas com o propósito de se obter um material com tamanho de partícula conhecida e homogênea (Figura 11) (IMMICH, 2006; HANIF et al., 2007; BELTRAME et al., 2018).

Figura 11. Pó das folhas: a) *Cássia fistula L.*, e b) *Persea americana Mill.*

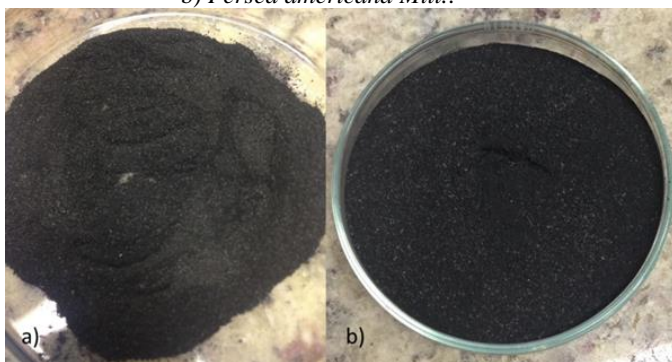


Fonte: Autor.

Segundo Deng et al. (2011) os carvões ativados são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Suas características são influenciadas, sobretudo, pelo material precursor e pelo método utilizado na preparação (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; DURAL et al., 2011). Os métodos mais aplicados são: a) a ativação física, que consiste na carbonização resultante de tratamentos térmicos com temperaturas relativamente elevadas e períodos prolongados; e b) ativação química em que se utilizam agentes químicos para promover a ativação do material precursor (FOO; HAMEED, 2011; AHMED, 2017). De acordo com Werlang et al. (2013) há necessidade de priorizar métodos mais simples e com menores custos para a produção de adsorventes eficientes.

Visto isso, a metodologia de carbonização do carvão ativado utilizada no presente trabalho foi baseada em diferentes estudos encontrados na literatura (ADINATA; DAUD; AROUA, 2007; ROVANI et al., 2016; SENNIAPPAN et al., 2016; ZHOU et al., 2017; ZHU et al., 2018; BELTRAME et al., 2018). Nesta metodologia o pó das folhas (Figura 12), foi submetido ao processo de carbonização utilizando forno Mufla da marca Hipperquímica a temperatura de 800°C, com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹ por 1 hora. O material de carbono produzido foi armazenado em recipiente hermético para uso posterior, sem qualquer tratamento químico.

Figura 12. Adsorventes obtidos a partir das folhas de a) *Cássia fistula L.*, e de b) *Persea americana Mill.*



Fonte: Autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os carvões obtidos de acordo com a metodologia apresentada no item 3.3 foram caracterizados por análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica, espectroscopia na região do infravermelho, difratômetro de raios-X, análise termogravimétrica e determinação do ponto de carga zero.

3.4.1 Análise granulométrica

A análise das dimensões das partículas é importante, pois permite deduzir indicações sobre o tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência, possibilitando assim a determinação geral de suas características físicas (GOMIDE, 1983). O processo de adsorção pode ser facilitado quando se tem a presença de partículas menores, pois a superfície específica de um material é maior quanto menor for à partícula que o compõe (SOUZA et al., 2014).

O perfil granulométrico dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* foram determinados em ensaio com agitador de peneiras (Bertel Metalurgic), utilizando uma sequência de peneiras padrão série Tyler (A bronzinox) de 40 - 230 mesh. A massa das frações retidas em cada peneira foi aferida e o diâmetro médio foi calculado como a média ponderada das frações, conforme Gomide (1983). O diâmetro médio foi expresso pela média \pm desvio padrão em mm.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

Tendo como objetivo conhecer a morfologia dos materiais e a análise qualitativa de elementos químicos presentes nas regiões selecionadas das amostras, os adsorventes foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (modelo JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope), em parceria com o Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME-UFSC). As amostras foram fixadas em suportes metálicos com o auxílio de adesivos de fita de carbono e observadas sob diferença de potencial que

variou na faixa de 1 kV a 10 kV, com aumentos de 250x, 500x, 1.000x e 2.000x.

3.4.3 Análise textural

A área superficial específica formada durante o processo de carbonização dos adsorventes foi medida pela adsorção de nitrogênio, conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (SHIELDS, 1983). As análises do tamanho de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951).

As características dos poros das amostras foram analisadas usando equipamento de adsorção física Autosorb – Quantachrome, modelo Nova 1000, pela adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As análises foram realizadas pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raio-X é um fenômeno de interferência entre ondas que surge quando existe um objeto no caminho, avaliando o grau de cristalinidade do material e a presença de intercalados (ATKINS; JONES, 2012). Através dessa técnica, é possível realizar a caracterização de matérias ordenadas por cristalinos e amorfos, os quais estão presentes em muitos adsorventes (ALBERS et al., 2002).

A análise de DRX foi realizada em parceria com o Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando difratômetro de raios-X X'Pert PRO (marca PANanalytical), com fonte de radiação Cobre (Cu) e $K\alpha$ no intervalo angular de 20 a 110 ° (2θ), operado a 45 kV e 40 mA, com passo de 0,33 ° a cada 20 s.

3.4.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise térmica é uma técnica na qual a mudança de massa de um material é medida em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada. A análise consiste em um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças da variação de

massa da amostra em função da temperatura (TG) e a taxa em que é perdida a massa da amostra com o aumento da temperatura (DTG) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Tais análises fornecem informações sobre a estabilidade térmica dos materiais, sendo imprescindíveis na sua caracterização (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

A análise foi realizada pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, empregando o analisador STA 449 F3 Jupiter®, em atmosfera de nitrogênio com vazão volumétrica de 20 mL.min⁻¹, intervalo de varredura de 30 - 800 °C, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e massa dos adsorventes de 10 mg.

3.4.6 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) indica o valor ou intervalo de pH ao qual a superfície do adsorvente possui carga neutra, ou seja, apresenta carga eletricamente nula em sua superfície (QUILARDUCI et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017). Quando o pH do meio aquoso for menor que o pH_{PCZ}, a superfície do adsorvente ficará carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida, enquanto que se o pH do meio aquoso for maior que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície ficará carregada positivamente e a adsorção de ânions é favorecida (ALDEGS et al., 2008). Este parâmetro permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, explicar porque a adsorção ocorre de maneira mais eficiente dependendo do pH da solução (DEOLIN et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

O valor do ponto de carga zero foi determinado pelo método de equilíbrio em batelada, no qual 50 mg dos adsorventes foram misturados a 50 mL de água destilada com diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) ajustados pela adição de uma solução de ácido clorídrico (HCl 0,1 mol.L⁻¹) ou hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol.L⁻¹). Após 24 h em repouso, o pH final foi determinado e construiu-se o gráfico de pH final *versus* pH inicial. O pH_{PCZ} corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão (REGALBUTO; ROBLES, 2004; GUILARDUCI et al., 2006; OLIVEIRA, 2013; SOUSA, 2015).

3.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Nesta etapa é apresentado o planejamento fatorial experimental bem como a descrição dos ensaios adsorptivos cinéticos, isotérmicos e o regime de fluxo contínuo em escala laboratorial para os adsorventes produzidos. No planejamento são obtidas informações que permitem compreender melhor o sistema e tomar decisões para otimizar e melhorar a eficiência do processo (FERRÉ; RIUS, 2002). Com base nos resultados indicados pelo planejamento, ensaios adsorptivos foram realizados com o objetivo de conhecer a cinética e a isoterma de adsorção dos adsorventes no tratamento de efluente têxtil sintético e conseqüentemente, melhorar a eficiência do processo adsorptivo. Posteriormente investigou-se a operação da adsorção dos corantes em fluxo contínuo através de colunas de adsorção.

3.5.1 Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de adsorção com os adsorventes produzidos

Com base em estudos encontrados na literatura (RAJAMOHAN; RAJASIMMAN, 2015; ROVANI et al., 2016; SEWU; BOAKYE; WOO, 2017; ZHOU et al., 2017; VYAVAHARE et al., 2018; LIU et al., 2018), foi realizado o DCCR para duas variáveis independentes (2^2), sendo elas: velocidade de agitação (X_1) e dose de adsorvente (X_2) e como variável dependente (resposta) a remoção dos corantes. O tempo de contato não foi considerado como variável independente, porque seu tempo ideal foi identificado experimentalmente nos ensaios adsorptivos cinéticos, efetuados com a dose e a velocidade de agitação ideal para cada adsorvente, determinadas neste planejamento fatorial.

No planejamento foram utilizados quatro ensaios com pontos fatoriais (+1 e -1), quatro ensaios com os pontos axiais (+1,41 e -1,41) e quatro ensaios com os pontos centrais (0), totalizando-se 12 ensaios, executados em duplicata. Desta forma, foram realizados 24 ensaios para cada adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* A matriz do delineamento experimental está representada na Tabela 6.

Tabela 6. Matriz de dados do DCCR do tratamento do efluente têxtil sintético com os adsorventes produzidos.

	Ensaio	X ₁	Velocidade de agitação (rpm)	X ₂	Dose de adsorvente (g.200mL ⁻¹)
Pontos Fatoriais	1	1	150	1	3,5
	2	1	150	-1	2,5
	3	-1	50	1	3,5
	4	-1	50	-1	2,5
Pontos Centrais	5	0	100	0	3,0
	6	0	100	0	3,0
	7	0	100	0	3,0
	8	0	100	0	3,0
Pontos Axiais	9	1,41	200	0	3,0
	10	-1,41	0	0	3,0
	11	0	100	-1,41	4,0
	12	0	100	-1,41	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios adsorptivos do planejamento foram realizados em batelada com 200 mL do efluente têxtil sintético (em béquer 250 mL) submetido à agitação e a dose de adsorvente determinada pela matriz de dados. Para a agitação foi utilizado o agitador magnético marca Dist. O tempo de contato entre o efluente e o adsorvente foi de 30 minutos em temperatura ambiente (25°C ± 1). Para a filtração das amostras, empregaram-se membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm. Visando monitorar possíveis alterações intrínsecas às condições testadas, utilizou-se um branco (amostra líquida sem o adsorvente) para cada planejamento. A remoção dos corantes foi determinada mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro, conforme metodologia citada anteriormente no Item 3.2.1 (Equação 44).

Posteriormente, os resultados obtidos experimentalmente foram submetidos a uma análise estatística pelo software Statistica® (Statsoft, Inc.) através da análise de variância (ANOVA), para a validação do modelo, por meio do teste F. Após a otimização das melhores condições de adsorção, foram então, realizados ensaios adsorptivos cinéticos e de equilíbrio para cada adsorvente.

3.5.2 Estudos cinéticos de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção são essenciais, para se determinar o tempo de contato em que o equilíbrio de adsorção é atingido (HIGARASHI; KUNZ; MATTEU, 2008; CHOWDHURY et al., 2013). Seus resultados são importantes, pois fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção, em especial, no tratamento de efluentes aquosos utilizando carvões ativados à base de biomassa como adsorventes (CALVETE et al., 2010; CARDOSO et al., 2011; FALLOU et al., 2016). Desta forma, com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorbato nos adsorventes produzidos, foi realizado o estudo cinético com base nos resultados indicados pelo planejamento fatorial DCCR (2²).

Os experimentos cinéticos foram realizados em banho termostático (marca Dubnoff, modelo 252) utilizando erlenmeyers de vidro (250 mL de capacidade máxima, não estéreis e fechados com papel alumínio), com temperatura de 25°C ± 1 e velocidade de agitação de 100 rpm. Para este estudo utilizou-se um volume de 200 mL de efluente têxtil sintético e 2,5 g de adsorvente para cada erlenmeyer, totalizando 10 ensaios realizados em duplicata. Previamente foram definidos distintos intervalos temporais para retiradas de alíquotas: 2,5; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 90 e 120 minutos. Cada amostra foi retirada de um erlenmeyer distinto, porém todos foram preparados de forma similar com 200 mL de efluente e 2,5 g de adsorvente. Antes de cada análise, a alíquota coletada foi filtrada em membrana de acetato com porosidade de 0,45 µm. Durante todo o experimento, utilizou-se um branco (amostra líquida sem o adsorvente) visando monitorar possíveis alterações intrínsecas às condições testadas. Desta forma, foram realizados 20 ensaios para cada adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. A concentração dos corantes do efluente foi determinada mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro, conforme metodologia citada anteriormente no Item 3.2.1 (Equação 44).

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção da curva cinética (concentração X tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente. Desta forma, para identificar o mecanismo cinético que rege o processo,

os resultados experimentais foram examinados pelos modelos de *pseudo-primeira ordem*, *pseudo-segunda ordem*, *difusão intrapartícula* e a *Equação de Elovich* e sua validade determinada pelo coeficiente de correlação (R^2) (SCHULTZ, 2016).

A equação linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 5), assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (WEI et al., 2017).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$$

Equação 5

Onde, q_e e q_t correspondem aos valores de capacidade de remoção encontradas no equilíbrio por unidade de massa do adsorbente (mg.g^{-1}) e no tempo t (min), respectivamente; e k_1 é a constante de adsorção de primeira ordem (L.min^{-1}).

A equação linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e Mackay (Equação 6) prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com a velocidade de adsorção, afirmando que a sorção em fase sólida é de natureza química (WEI et al., 2017).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Equação 6

Onde, k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

A equação linearizada do modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber Morris (Equação 7), afirma que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, caracterizando os diferentes estágios na adsorção, como a transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (WU; TSENG; JUANG, 2009).

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

Equação 7

Onde, k_{in} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$); e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

Por fim, o modelo cinético de Elovich (Equação 8), é válido para sistemas de adsorção de natureza química em superfícies heterogêneas (WEI et al., 2017). É mais utilizado na descrição da adsorção de gases em sólidos heterogêneos e nos sistemas que envolvem quimissorção. No entanto, alguns trabalhos vêm aplicando esse modelo para o processo de adsorção de poluentes de efluentes líquidos (VAGHETTI et al., 2008).

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

Equação 8

Onde, β é a constante de dessorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$); e α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.5.3 Estudos das isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção pode ser obtida experimentalmente expondo-se uma quantidade específica do adsorbato em um volume fixo de um líquido a quantidades variadas de adsorvente, sendo descrita por equações que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão ou concentração do adsorvente a temperatura constante (NASCIMENTO et al., 2014; METCALF; EDDY, 2015). Com o intuito de encontrar a melhor dose dos adsorventes produzidos foi estudada a isoterma de adsorção para cada adsorvente, utilizando como base os resultados indicados pelo planejamento fatorial DCCR (2^2) e o estudo cinético.

Os testes para determinação das isotermas de adsorção foram realizados adicionando-se diferentes dosagens de adsorvente (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g) a 200 mL do efluente têxtil em erlenmeyers de vidro (250 mL de capacidade máxima, não estéreis e tampados com papel alumínio). Os ensaios foram efetuados em banho termostático (marca Dubnoff, modelo 252) com velocidade de agitação de 100 rpm e temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$, com intervalo de tempo pré-estabelecido pelos ensaios cinéticos de 60 minutos. Posteriormente a esta etapa, foi realizada a filtração das amostras empregando-se membranas de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Durante todo o experimento, utilizou-se um branco (amostra líquida sem o adsorvente) visando monitorar possíveis alterações intrínsecas às condições testadas. Cada adsorvente foi avaliado em 5 ensaios com dosagens diferentes,

realizados em duplicata, totalizando 10 ensaios para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e 10 ensaios para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L. A concentração dos corantes do efluente foi determinada mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro, conforme metodologia citada anteriormente no Item 3.2.1 (Equação 44).

Existem vários modelos de isotermas de adsorção descritos na literatura que são utilizados para caracterizar o processo de adsorção através da averiguação de qual modelo resulta no melhor ajuste aos dados experimentais. Além dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, que são os mais comumente utilizados, também foram estudados os modelos de isoterma *Linear*, *Dubinin-Radushkevich* e *Temkin* e sua validade determinada pelo coeficiente de correlação (R^2).

A isoterma de Langmuir (Equação 9) assume os pressupostos de que: existe um número definido de sítios ativos; os sítios têm energia equivalente; as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Equação 9

Onde, C_e é a concentração final de adsorbato na solução após o equilíbrio no tempo t (mg.L^{-1}); q_e é a massa do adsorbato no adsorvente após o equilíbrio no tempo t (mg.g^{-1}); k_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1}); e q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}).

A isoterma de Freundlich (Equação 10) utiliza distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (FEBRIANTO, 2009; NASCIMENTO et al., 2014).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Equação 10

Onde, k_f é a constante de adsorção de Freundlich (L.g); $1/n$ é o coeficiente empírico.

A Isoterma Linear (Equação 1111) propõe que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e está relacionado a mecanismos de fisiossorção e quimiossorção (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = k_d \cdot C_e$$

Equação 11

Onde, k_d é a constante de distribuição ($L \cdot g^{-1}$).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 1212) é similar ao modelo de Langmuir, entretanto, não assume que a superfície é homogênea. Esse modelo considera a distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas, aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (DABROWSKI, 2001; FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010; FOO; HAMEED, 2010).

$$\ln q_e = \ln(q_m) - k_L \varepsilon^2$$

Equação 12

Onde, ε é o potencial Polanyi, obtido por $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$.

A isoterma de Temkin (Equação 133) leva em consideração interações adsorvente-adsorbato e a distribuição uniforme de energias de ligação, assumindo que a queda de calor de adsorção é linear com o aumento da cobertura do adsorvente e não logarítmica como demonstrado no modelo de isoterma de Frenlich (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e)$$

Equação 13

Onde, B_T está relacionada com o calor de adsorção (K); e A_T é a constante de equilíbrio da ligação ($L \cdot mg^{-1}$).

3.5.4 Ensaios de remoção em contínuo (Colunas de adsorção)

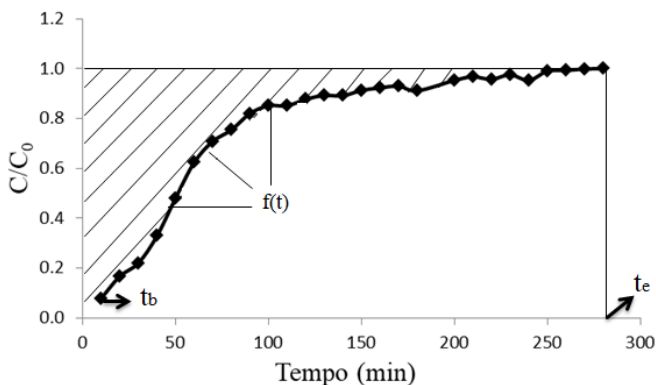
Nas colunas de adsorção pode-se obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). O desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração *versus* tempo. Essas curvas, chamadas de “breakthrough curve” ou de curva de ruptura, têm

sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes (CHARUMATHI; DAS, 2012).

Os ensaios de filtração em coluna em escala laboratorial foram realizados em colunas de vidro de 80 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno. A coluna foi preenchida com diferentes quantidades dos adsorventes em contato com água destilada e deixada em descanso durante um período de 24 horas. A alimentação do sistema foi controlada com a utilização de uma bomba peristáltica (marca MILAN, modelo BP600/1). As curvas de rupturas para a remoção dos corantes foram obtidas variando-se a dose do adsorvente, ou seja, empacotamento das colunas com 5 e 2 g de adsorvente para cada adsorvente produzido.

Para obtenção das curvas de ruptura (C/C_0 versus tempo), alíquotas foram coletadas em pequenos tubos de ensaio em intervalos de tempo de 10 minutos até saturação da coluna, ou seja, a duração dos experimentos foi determinada pela saturação dos adsorventes elaborados, quando as concentrações finais (saída da coluna) foram iguais às concentrações iniciais (entrada na coluna). Esta curva de ruptura é traçada em termos da variação da concentração relativa C/C_0 , isto é, da variação da razão entre a concentração de saída do adsorbato C (mg.L^{-1}) e a concentração de entrada do adsorbato C_0 (mg.L^{-1}) em função do tempo, conforme a Figura 13 (GUIRARDELLO et al., 2006; CHEN et al., 2003).

Figura 13. Exemplo de curva de ruptura obtida no ensaio de adsorção em coluna de fluxo contínuo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na Figura 13, podemos calcular a quantidade máxima adsorvida dos corantes para cada adsorvente produzido em função da Equação 14 (ZHOU et al., 2004).

$$q = \frac{\left(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt\right) QC_o}{w}$$

Equação 14

Onde: Q é o fluxo (mL.min⁻¹); Co é a concentração dos corantes na alimentação (mg.mL⁻¹); w é a dose do adsorvente (g); (t_e - ∫_{t_b}^{t_e} f(t) dt) é a área tracejada na Figura 13, estimada pela integração da mesma, t_b representa o tempo de avanço e t_e o tempo de saturação, ambos em minutos. A concentração dos corantes no efluente foi determinada mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro, conforme metodologia citada anteriormente no Item 3.2.1 (Equação 44).

3.6 TESTES DE TOXICIDADE

Os testes de toxicidade são ferramentas para determinação do tempo e das concentrações em que o agente químico é potencialmente prejudicial a organismos vivos. No intuito de detectar os diferentes níveis de sensibilidade aos possíveis compostos tóxicos presentes no efluente têxtil estudado, ou ainda sobre a liberação de compostos pelos adsorventes produzidos, foram realizados testes de toxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* (alface) e microcrustáceo *Daphnia magna* no efluente sintético bruto e após o seu tratamento por adsorção.

3.6.1 Ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa*

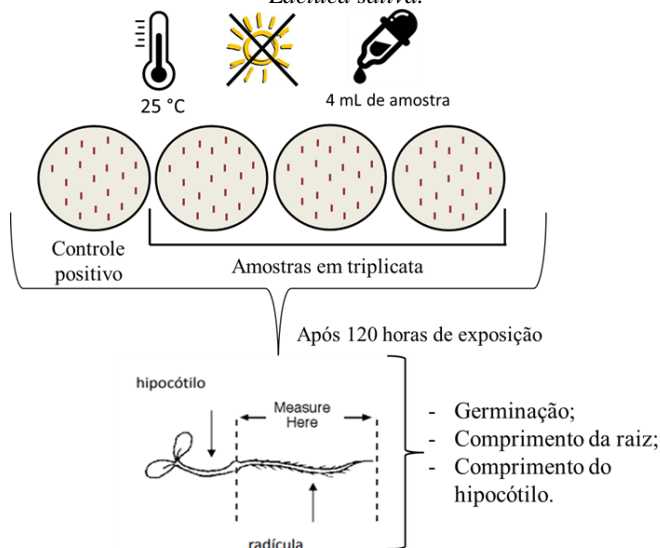
Testes toxicológicos em que se utilizam plantas superiores são consideradas eficientes, devido ao baixo custo de implantação, sensibilidade razoável e possibilidade de serem realizados continuamente (RODRIGUES et al., 2013). A *Lactuca sativa* está entre os organismos-teste mais utilizados para avaliar a toxicidade de efluentes domésticos e industriais, sendo recomendada por agências internacionais como teste padrão (ISO, 1995; USEPA, 1996; OECD, 2003; ANDRADE et al., 2010).

A toxicidade do efluente têxtil sintético, tanto bruto quanto tratado, foi avaliada por bioensaios com sementes da *Lactuca sativa*,

considerando para o efeito agudo os índices de germinação das sementes e para o efeito crônico o desenvolvimento da planta através do crescimento da raiz e do hipocótilo. Os ensaios foram baseados na metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004).

Para execução dos ensaios, as placas de petri de borosilicato foram primeiramente lavadas e esterilizadas em autoclave. Um disco de papel filtro Whatmann número 1 com 5 cm de diâmetro foi colocado em cada placa. Sobre cada papel filtro foram depositadas 20 sementes de alface e posteriormente, adicionou-se 4 mL da solução teste (efluente têxtil sintético) para saturação do papel filtro. A umidade da placa foi mantida com uma cobertura de filme de PVC, sendo incubada por 120 horas em temperatura de 25°C, sob ausência de luz. Os bioensaios foram realizados em triplicata sem sofrer diluição, utilizando 20 sementes por placa. Desta forma, para cada tratamento realizado com os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., empregou-se 60 sementes. Da mesma forma, sementes expostas à água deionizada constituíram o controle positivo. A Figura 14 ilustra a metodologia aplicada nos bioensaios de toxicidade.

Figura 14. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade da *Lactuca sativa*.



Fonte: Adaptado de Sobrero e Ronco (2004).

As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação, no qual se utilizou como critério de avaliação o surgimento efetivo da raiz em relação ao controle positivo (calculada pela Equação 155), e da inibição do crescimento das sementes, determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (Equação 166 e Equação 177), baseando-se também no controle positivo.

$$\% GA = \frac{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas}}{n^{\circ} \text{ de sementes}} \times 100$$

Equação 15

$$\% ICRH = \frac{MCHC - MCHA}{MCHC} \times 100$$

Equação 16

$$\% ICRR = \frac{MCrC - MCrA}{MCrC} \times 100$$

Equação 17

Onde, GA é a germinação absoluta; ICRH é a inibição do crescimento relativo do hipocótilo; ICRR é a inibição do crescimento relativo da radícula; MCHC é a média do comprimento do hipocótilo do controle positivo; MCHA é a média do comprimento do hipocótilo na amostra; MCrC é a média do comprimento da radícula do controle positivo e MCrA é a média do comprimento na radícula da amostra.

3.6.2 Ensaios de toxicidade com *Daphnia magna*

Testes de toxicidade com invertebrados aquáticos fornecem um importante suporte na determinação de impactos químicos ao meio ambiente, principalmente ao seu ciclo de vida característico e a alta sensibilidade apresentada nas primeiras fases de desenvolvimento (GHERARDI-GOLDSTEIN et al., 1990). O microcrustáceo *Daphnia magna* é amplamente utilizado como indicador biológico em estudos e controle da qualidade da água, e em testes de toxicidade na avaliação de efluentes.

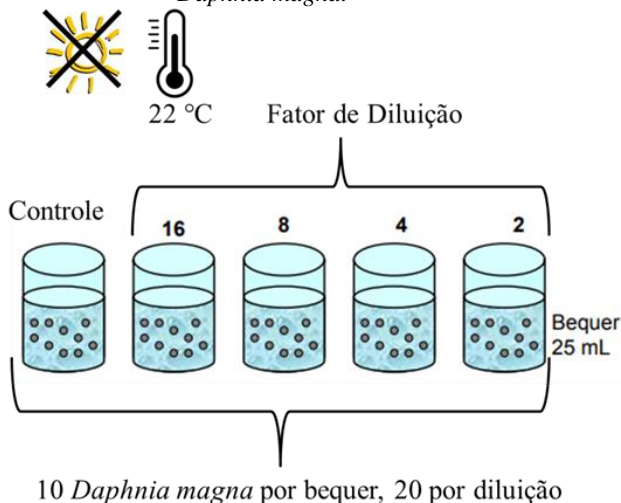
A *Daphnia magna*, também chamada de “pulga da água”, é um organismo invertebrado planctônico que habita ecossistemas de água

doce. Sensíveis a vários produtos químicos e facilmente cultivados em condições de laboratório, eles são considerados bioindicadores muito úteis para a ecotoxicologia (OLIVEIRA et al., 2018). Esses microcrustáceos desenvolveram órgãos específicos que os facilitam a se mover na água, porém podem ser afetados por vários fatores que inibem seu crescimento e é base de dados de toxicidade aguda para avaliação da concentração letal (CL₅₀) para mortalidade ou concentração efetiva (EC_{50%}) para imobilização (BOWNIK, 2017).

Os testes foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, seguindo a metodologia da NBR 12.713.

Para a análise da toxicidade aguda neonatos de *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida, foram expostos a uma série de diferentes diluições da mesma amostra por um período de 48 horas. Os testes foram realizados em duplicata, de um total de 20 organismos-teste por diluição (10 organismos por duplicata), mantidos à temperatura de 20 a 22°C, sem alimentação e iluminação por 48 horas, conforme a Figura 15. Para cada tratamento realizado com os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., empregaram-se 80 microcrustáceos, além de béqueres controle.

Figura 15. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade da *Daphnia magna*.



Fonte: Adaptado de Brentano (2006).

Após as 48 horas observou-se o número de indivíduos imóveis por concentração e a partir destes dados, calculou-se a porcentagem de imobilidade por concentração. O resultado é obtido pela Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos ($CE_{50\%}$) e pelo fator de diluição (FD). O fator de diluição corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos. A partir dos dados de imobilidade e/ou mortalidade do organismo teste, calculou-se a $CE_{50\%}$ utilizando o método de Sperman-Karber para a avaliação da toxicidade aguda através do programa computacional “LC50 Programs JS Pear test” (HAMILTON, 1977).

Após a obtenção dos valores de $CE_{50\%}$, foi calculada a porcentagem de redução de toxicidade através da fórmula proposta por ISIDORI, et al., (2003), de acordo com a Equação 188.

$$\% \text{ redução de toxicidade} = \left[1 - \left(\frac{CE_{50\%} \text{ Bruto}}{CE_{50\%} \text{ Tratado}} \right) \right] \times 100$$

Equação 18

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

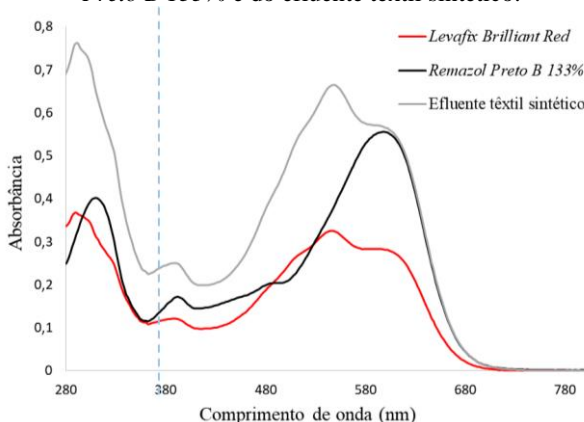
A seguir serão apresentados a caracterização do efluente têxtil sintético utilizado no trabalho, bem como seus espectros de absorção e de infravermelho com transformada de Fourier. Posteriormente, serão detalhados os resultados do planejamento fatorial experimental referente aos ensaios do processo de eletrocoagulação, a caracterização dos adsorventes produzidos, além dos estudos de adsorção (batelada e contínuo) e a avaliação da toxicidade.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

O efluente têxtil sintético foi preparado de tal forma a simular um efluente real tratado biologicamente. O efluente utilizado no estudo para os experimentos da tese apresentou pH inicial de 7,0 e condutividade de $5,0 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Na Figura 16 estão delineados os espectros de absorção do efluente sintético e dos dois corantes, separadamente. Pode-se observar que o espectro do efluente têxtil sintético é a soma dos espectros do corante *Levafix Brilliant Red* e *Remazol Preto B 133%*, formando assim, um espectro com superposição de bandas de absorção.

Figura 16. Espectros de absorção dos corantes, *Levafix Brilliant Red* e *Remazol Preto B 133%* e do efluente têxtil sintético.

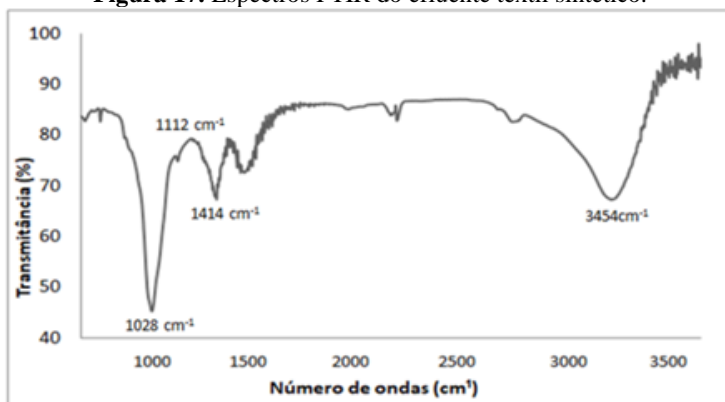


Fonte: Elaborado pelo autor.

As absorções nos comprimentos de onda na região do UV correspondem aos grupos azo conjugados com anéis de benzeno e naftaleno. Já as absorções nos comprimentos de onda na região do visível, correspondem aos grupos cromóforos hiperconjugados, responsáveis pela cor dos corantes (SILVERSTEIN, WEBER, KIEMLE, 2007). A absorbância máxima na região do visível encontrada na varredura foi alcançada em 548 nm e esta foi utilizada para leitura da concentração dos corantes no efluente têxtil utilizado.

A Figura 17, ilustra as características dos grupos funcionais existentes no efluente, identificando os grupamentos existentes de acordo com a transmitância realizada pela Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Figura 17. Espectros FTIR do efluente têxtil sintético.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As bandas de absorção na região de 1.000 cm^{-1} a 1.500 cm^{-1} correspondem aos grupos sulfônicos (1.028 cm^{-1}), às tensões C=C e C=N de grupos aromáticos (1.112 cm^{-1}) e às ligações do tipo azo (1.414 cm^{-1}). A banda larga centrada a 3454 cm^{-1} correspondem às deformações N-H de aminas primárias e secundárias unidas aos anéis aromáticos (SILVERSTEIN; WEBER; KIEMLE, 2007).

Os corantes classificados como reativos (como os dois corantes utilizados neste trabalho) são amplamente utilizados na indústria têxtil, estando entre as mais importantes classes de corantes orgânicos com mais de três mil corantes conhecidos. Sua notória relação de custo e facilidade de síntese rotula esta classe como boa para aplicação a qual se

propõe, mas ruim no cunho ambiental. No entanto, por serem instáveis, são comumente mutáveis, com grande potencial carcinogênico e alta solubilidade em água. Estes compostos livres no meio aquático são conhecidos como xenobióticos e podem propiciar a formação de compostos exógenos ao meio, acarretando alterações no sistema e prejudicando a fauna e a flora. Portanto, torna-se essencial um tratamento adequado para as águas residuais que contenham essa classe de corantes (HAQUE; SMITH; WONG, 2015).

4.2 ELETROCOAGULAÇÃO

Nesta fase do trabalho serão apresentados os resultados do planejamento fatorial experimental referente aos ensaios do processo de eletrocoagulação no efluente têxtil sintético, bem como as avaliações do processo no que tange a remoção dos poluentes alvo.

4.2.1 Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de eletrocoagulação

A partir das respostas obtidas por meio do planejamento fatorial experimental frente ao processo de eletrocoagulação, pode-se observar as reduções nas concentrações dos corantes na faixa de 80 - 90%, evidenciando possivelmente a necessidade de um pós-tratamento complementar após o processo da eletrocoagulação (Tabela 7).

Tabela 7. Matriz de resultados do DCCR do processo de eletrocoagulação. RC – Remoção da concentração dos corantes.

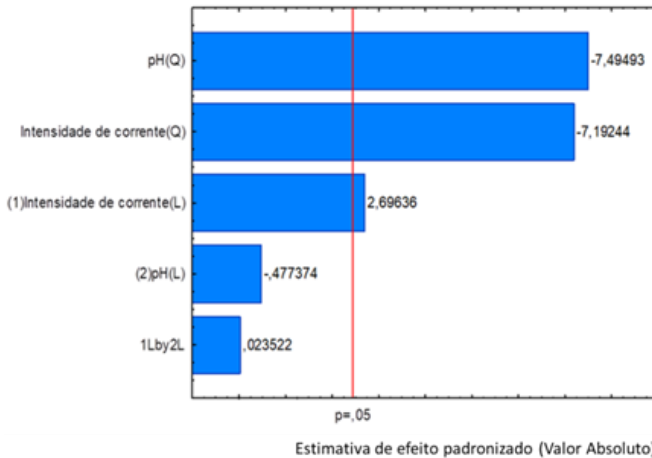
	Variáveis independentes		Variável dependente
	Intensidade de corrente (A)	pH	RC (%)
Ensaio 1	43	3,5	72,0 ± 1,7
Ensaio 2	43	2,5	75,1 ± 1,5
Ensaio 3	23	3,5	70,7 ± 1,6
Ensaio 4	23	2,5	73,9 ± 0,9
Ensaio 5	33	3,0	81,8 ± 1,5
Ensaio 6	33	3,0	83,6 ± 0,3
Ensaio 7	33	3,0	85,3 ± 0,7
Ensaio 8	33	3,0	83,9 ± 0,9
Ensaio 9	53	3,0	78,5 ± 1,2
Ensaio 10	13	3,0	64,6 ± 0,9
Ensaio 11	33	4,0	72,4 ± 2,3
Ensaio 12	33	2,0	71,7 ± 1,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se pela Tabela 7, que as melhores configurações para remoção dos corantes ocorreram nos ensaios 6, 7 e 8, com intensidade de corrente de 33 A e pH inicial 3,0. Já o menor desempenho foi observado nos ensaios 3 e 10, onde a aplicação da intensidade de corrente foi de 23 e 13 A e o pH inicial de 3,5 e 3,0, respectivamente. Can, Bayramoglu e Kobya (2003) obtiveram uma taxa de remoção da cor de aproximadamente 97%, com pH ótimo igual a 3, concluindo que valores de pH entre 3 e 5 estimulam a formação de hidróxidos, porém valores de pH abaixo de 3 acabam retardando a formação dos flocos. O mesmo comportamento foi observado com a intensidade de corrente, em que valores altos deste parâmetro aumentam a velocidade de dissolução do ânodo, aumentando o número de flocos e, conseqüentemente, fornecendo maior remoção de poluentes.

Para validar o ajuste do modelo proposto com os resultados obtidos, realizou-se o teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a remoção dos corantes (%), por meio do gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Gráfico de Pareto para remoção de absorbância dos corantes do efluente têxtil sintético. L - Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre intensidade de corrente em termos linear e pH em termos lineares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto apresenta a significância dos resultados, com 95% de confiança, representado pela linha vermelha ($p = 0,05$). A extensão horizontal das barras fornece os resultados dos efeitos das variáveis lineares (L), quadráticas (Q) e de interação linear entre as variáveis independentes. Nota-se, na Figura 18, que os termos quadráticos das variáveis analisadas, pH inicial e intensidade de corrente, apresentaram, respectivamente, maior significância estatística, com sinal do efeito negativo para remoção dos corantes. Ou seja, à medida que houve um incremento nos valores de pH observou-se um decréscimo na eficiência de remoção dos corantes no efluente. Já a variável intensidade de corrente, em termos lineares, mostrou-se significativa para o mesmo intervalo e com sinal do efeito positivo, indicando aumento na remoção da concentração dos corantes. A interação entre as variáveis (1L by 2L) e pH (L), não apontaram significância estatística.

No estudo realizado por Secula, Cretescu e Petresco (2011) na remoção do corante índigo carmim a partir de solução aquosa por eletrocoagulação, os autores obtiveram um aumento da descoloração do efluente de 49,2% para 98,9% após a aplicação do dobro da intensidade de corrente de 5,46 A para 10 A com 3 horas de eletrocoagulação. Isso

se deve ao fato de que, com valores maiores de intensidade de corrente, a taxa de dissolução anódica aumenta de acordo com a lei de Faraday e os hidróxidos de alumínio resultantes produzem mais flocos, aumentando assim o processo de coagulação (GUO et al., 2006). Entretanto, a aplicação de corrente acima da intensidade ótima não resulta no aumento na eficiência de remoção, pois existe uma quantidade suficiente de flocos de hidróxidos metálicos disponíveis para sedimentação (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Com base no gráfico de Pareto, realizou-se novamente o teste ANOVA (conforme Tabela 8), mantendo as variáveis significativas, a fim de averiguar sua significância na remoção dos corantes.

Tabela 8. Teste da análise de variância e coeficiente de regressão do modelo previsto para remoção dos corantes ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$). SM- Soma Quadrática; GL- Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios; CR- Coeficiente de Regressão; L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos.

Efluente têxtil Sintético ($\lambda = 548$ nm)	SM	GL	QM	F (Cal)
Regressão	1.404,5	9	156,0	-
Resíduos	106,4	1	106,4	0,68
Total	1.514,3	11	-	-
	CR	Erro	Valor (t)	p-valor
Média	95,50	1,91	49,91	0,00
Intensidade de corrente (A) (L)	-7,29	2,70	-2,69	0,03
Intensidade de corrente (A) (Q)	-21,75	3,02	-7,19	0,00
pH (L)	1,29	2,70	-0,47	0,64
pH (Q)	-22,67	3,02	-7,49	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os p -valores das variáveis, intensidade de corrente e pH, mostraram-se significativos ao nível de 95% de confiança nos termos lineares e quadráticos para intensidade de corrente e apenas quadráticos para pH. O teste F foi utilizado para investigar se o modelo proposto indicava evidência estatística suficiente da relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta em % de remoção dos corantes (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007). O valor do teste F calculado deve ser maior que o valor do teste F tabelado para que o modelo seja significativo, ou seja, válido estatisticamente. O valor obtido para F_{cal}

foi de 13,19, valor este maior que F_{Tab} (2; 9; 0,05) de 5,71. Isto é, a regressão obtida ajustou os pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo para o intervalo de confiança de 95%.

Considerando apenas os termos significativos, o modelo de remoção dos corantes no comprimento de onda em que ocorre a maior absorção (548 nm), pode ser escrito de acordo com a Equação 199. Os valores dos coeficientes foram arredondados na segunda casa decimal.

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção dos corantes (548nm)} \\ = 95,50 - 7,29x_1 - 21,76x_1^2 - 22,67x_2^2 \end{aligned}$$

Equação 19

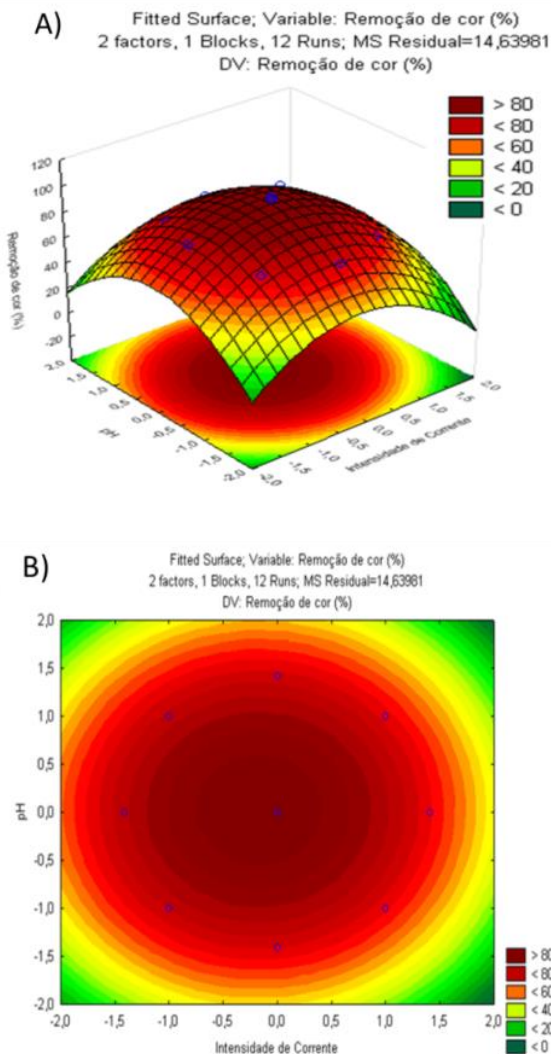
Onde: X_1 é a intensidade de corrente (A); e X_2 é o valor de pH.

De acordo com a Equação 199, verificou-se que as duas variáveis independentes foram consideradas significativas de algum modo, sendo favorável ou não na remoção dos corantes. Nota-se que as variáveis intensidade de corrente e pH quadráticas (Q), influenciam os parâmetros em proporções inversas (valor negativo do coeficiente de regressão), ou seja, quanto maior o seu nível, menor é a eficiência de remoção.

Chang et al. (2007) investigaram a descoloração e mineralização de uma solução de corante azo tratado por eletrocoagulação e constataram que para valores de pH menores, não há necessidade de intensidades de correntes altas, podendo atingir valores de descoloração acima de 90% em corantes destes grupos. Além disso, valores de intensidade de correntes maiores, apresentam aumento no consumo de energia e conseqüentemente, aumento no custo do processo (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

O gráfico de superfície de resposta obtido pela Equação 199 pode ser observado na Figura 19.

Figura 19. Perfil de contorno (A) e superfície de resposta (B) em relação à remoção dos corantes do efluente têxtil sintético.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do modelo obtido no planejamento de experimentos, possibilitou-se o entendimento de que as maiores eficiências na remoção dos corantes são observadas quando a solução é submetida à intensidades de corrente elétrica e pHs iniciais com valores próximos ao

ponto central, ou seja, intensidades de corrente próximos a 33 A e de pH inicial de 3,0.

Can, Bayramoglu e Kobya (2003) constataram em seus estudos que valores baixos de pH inicial retardam a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e estimulam a formação de espécies hidroxipoliméricas que reagem com as moléculas dos corantes, resultando em sua precipitação. De acordo com Martínez-Huitle e Brillas, (2009) o processo de precipitação dos corantes é responsável pela alta eficiência da descoloração através da adsorção das espécies poliméricas dos corantes nos flocos.

Os resultados obtidos apontam o processo de eletrocoagulação como promissor no tratamento de efluentes da indústria têxtil, podendo contribuir para o tratamento do efluente industrial sem causar agressão ou destruição do meio ambiente. Os valores encontrados na eficiência máxima de remoção dos corantes foi de 85% com valor de cor verdadeira de 71 mg Pt.L^{-1} . A partir da otimização dos parâmetros operacionais investigados no planejamento fatorial experimental utilizado (DCCR) percebeu-se adequação das condições e padrões de lançamento de efluentes para cor verdadeira em até 75 mg Pt.L^{-1} , valor base exigido na legislação pertinente Resolução n° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005).

4.3 ADSORÇÃO

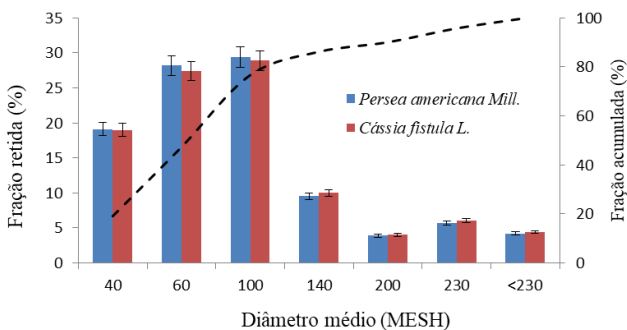
4.3.1 Caracterização dos adsorventes

Nesta seção serão discutida a caracterização dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*, bem como os estudos de adsorção e a avaliação da toxicidade.

4.3.1.1 Análise granulométrica

A avaliação granulométrica dos adsorventes foi realizada uma vez que estes dados obtidos ajudam a entender o processo de adsorção. O diâmetro médio e a fração mássica em porcentagem das partículas dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*, retidas em cada peneira estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20. Perfil granulométrico dos adsorventes provenientes das folhas de: *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L.(--) Fração acumulada.



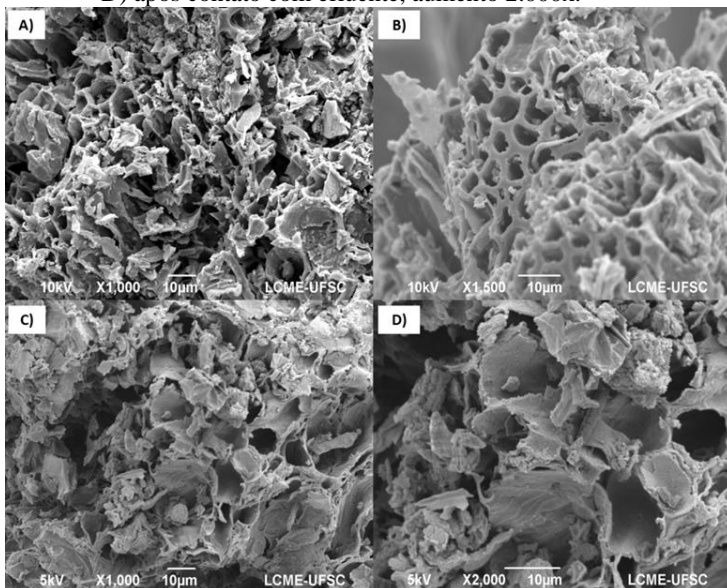
Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar na Figura 20 que ambos os adsorventes apresentam frações granulométricas parecidas entre si. Aproximadamente 77% das partículas ficaram retidas nas peneiras com abertura de malha entre 60 – 100 mesh, apresentando diâmetro médio entre 0,25 a 0,14 mm. Outra porcentagem de 23% das partículas apresentaram diâmetros inferiores, que variam entre 0,1 a 0,06 mm, sendo estas as partículas desejadas em adsorventes devido, a eficiência do processo de adsorção ser favorecida quanto menor as partículas do adsorvente (MARIN et al., 2015).

4.3.1.2 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) são capazes de fornecer dados a respeito da morfologia e elementos químicos presentes nos adsorventes. A Figura 21 ilustra a morfologia do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. sem o contato com efluente (A e B) e após o processo de adsorção no efluente (C e D). Na imagem ampliada 1.500 vezes é possível notar cavidades irregulares do material, possuindo agrupamentos e grandes poros, o que pode levar ao aumento na quantidade máxima de adsorção (CARDOSO et al., 2011).

Figura 21. Fotomicrografias do adsorvente obtido a partir das folhas de *Persea americana Mill.* A) sem contato com efluente, aumento 1.000x; B) sem contato com efluente, aumento 1.500x; C) após contato com efluente, aumento 1.000x; D) após contato com efluente, aumento 2.000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

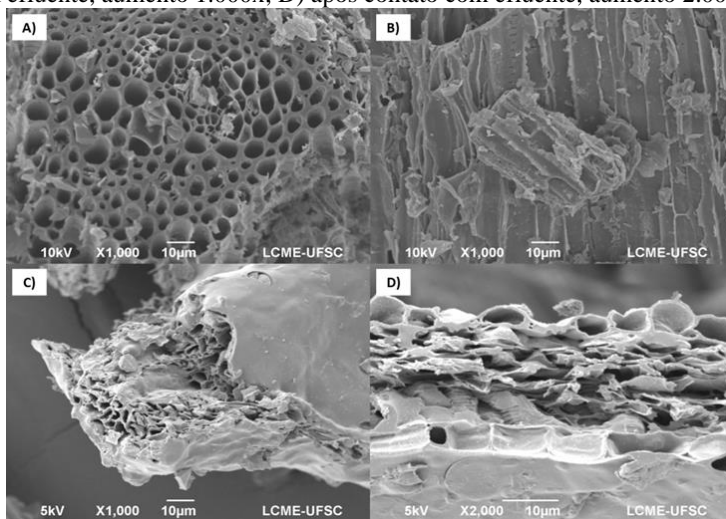
As fotomicrografias do adsorvente produzido pelas folhas de *Persea americana Mill.*, apresentadas na Figura 21 A) e B), revelam uma estrutura altamente porosa, com superfície irregular, fissuras e a presença de macroporos. De acordo com Braga, Pinto e Antunes (2011) durante o processo de carbonização, o material volátil das amostras produz alta pressão, levando a quebra da estrutura celular das partículas e a criação dos poros vistos na superfície do material. Esses poros também podem ser formados como resultado do espaço gerado pela volatilização da umidade ou decomposição do conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina presentes nas folhas (NASRI et al., 2014). Resultados parecidos foram observados nos estudos de Calvete et al. (2010) com casca de pinheiro (*Araucaria angustifolia*) na remoção do corante laranja reativa 16 e Rovani et al. (2016) na síntese de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para remoção de 17 β -estradiol. Tais estudos relatam que o tipo de ativação do adsorvente, seja físico ou químico, pode contribuir para a formação de seus poros e

conseqüentemente, a remoção mais efetiva de contaminantes em soluções aquosas.

Nas fotomicrografias do adsorvente após o tratamento do efluente têxtil, Figura 21 C) e D), não é possível observar alterações significativas na superfície externa do adsorvente decorrente da adsorção das moléculas dos corantes, visto que a escala da análise de MEV é micrométrica e a dimensão dos corantes em escala nanométrica.

A Figura 22 ilustra a morfologia do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* sem o contato com efluente (A e B) e após o processo de adsorção no efluente (C e D). Assim como no adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* apresenta estrutura porosa e bem definida. As imagens A e B da Figura 22, demonstram alguns canais irregulares e, em algumas partes, é possível a visualização de microfibrilas de celulose cristalina organizadas, indicando a natureza fibrosa de materiais lignocelulósicos fibrosos mesmo após o processo de carbonização (BELTRAME et al., 2018). O mesmo aconteceu com a síntese de carvão ativado de Caniço (*Phragmites australis*) estudada por Zhou et al. (2017), no qual, parte das estruturas de canal da palheta original da cana foram preservadas após os processos de carbonização e ativação. Na Figura 22 C) e D), pode-se observar uma ligeira irregularidade na superfície dos poros após o contato com efluente têxtil, indicando possível transferência de massa, nas etapas de difusão externa e interna do acúmulo da molécula do corante dentro dos poros disponíveis (SCHMAL, 2011).

Figura 22. Fotomicrografias do adsorvente obtido a partir das folhas de *Cássia fistula L.* A e B) sem contato com efluente, aumento 1.000x; C) após contato com efluente, aumento 1.000x; D) após contato com efluente, aumento 2.000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

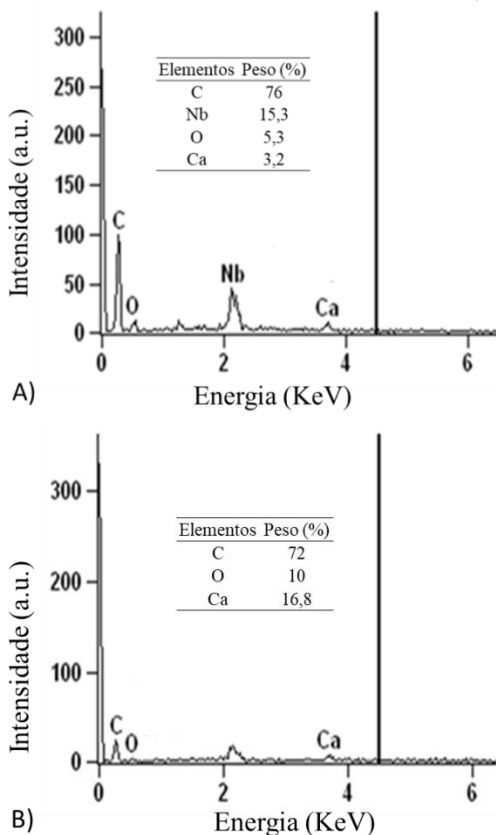
Apesar de ambos os adsorventes terem sido provenientes de folhas de árvores, comparando as Figura 21 A e B com as Figura 22 A e B, observa-se que as superfícies dos adsorventes obtidos foram relativamente distintas. As folhas são basicamente constituídas por uma composição química de, em média, 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos. Entretanto, esta composição pode variar em função do tipo e da espécie vegetal avaliada, o que justifica os resultados obtidos (ROSS; POSSETTI, 2018).

É através do processo de ativação desses adsorventes, seja ativação química ou física, que ocorre a remoção de hemicelulose e, conseqüentemente, a formação da estrutura química da superfície do adsorvente (ROCHA et al., 2012; MAIA, 2016). Cada adsorvente requer um determinado método de ativação para melhorar a formação de sua estrutura porosa, que pode estar associado a modificações na estrutura da lignina presente em cada folha e à criação de uma grande área superficial interna (METCALF; EDDY, 2003; ROSS; POSSETTI, 2018). Portanto, o aumento da temperatura de carbonização do adsorvente obtido pelas folhas de *Cássia fistula L.*, neste caso, poderia resultar em um aumento discreto no processo de adsorção,

proporcionando o aumento na porosidade das amostras, bem como a modificação da matriz da parede celular observada na Figura 22.

A fim de detectar os elementos químicos presentes nas amostras, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada nos dois adsorventes preparados neste trabalho. Por se tratarem de uma biomassa, as folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. são formadas por elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio, entre outros. Assim, as análises foram efetuadas abrangendo a área total das amostras e os resultados podem ser observados na Figura 23.

Figura 23. Espectroscopia de raios-x (EDS) nos adsorventes provenientes das folhas de: A) *Persea americana* Mill.; e de B) *Cássia fistula* L..



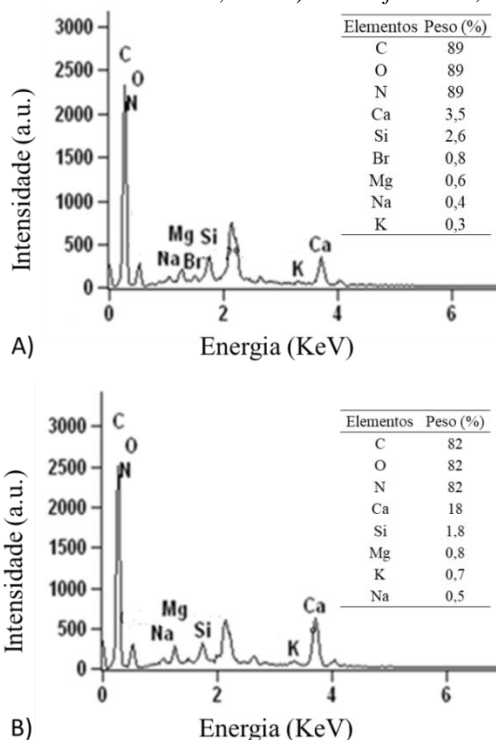
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados demonstram a predominância da matriz orgânica nos adsorventes, com os elementos carbono e oxigênio perfazendo um total de aproximadamente 82%, além da presença em menores concentrações de nióbio e cálcio. Todas as plantas requerem a mesma rede básica de nutrientes, nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), diferenciando entre as espécies somente a eficiência de absorção e a preferência por determinados elementos químicos, havendo assim distinção na sua concentração absoluta e nas proporções relativas dos elementos em cada planta (BOTHE; SLOMKA, 2017).

O cálcio (Ca) é um micronutriente intermediário que quando encontrado em excesso ou com déficit, pode ser prejudicial para as funções bioquímicas e o crescimento das plantas, além de modular o pH do solo e a capacidade de troca de cátions (REN et al., 2019). Já a presença de nióbio (Nb) é um indicativo de elementos químicos metálicos no solo moldados pelo material parental e intemperismo, regulados pela vegetação e microrganismos com completa influência do clima local (AUGUSTO et al., 2017). As plantas apresentam em geral quantidades muito baixas ou mesmo nenhum nióbio. No entanto, quando crescem em solos ricos no elemento, podem acumular níveis até 1ppm, denotando as espécies como possíveis fitorremediadoras (REN et al., 2019).

A Figura 24 apresenta os elementos químicos encontrados nos adsorventes após o processo de adsorção. Nestes resultados é possível observar a presença de Carbono (C), Oxigênio (O) e Cálcio (Ca) encontrados nos adsorventes antes da adsorção, além da presença de Magnésio (Mg), Silício (Si), Sódio (Na), Potássio (K) e Bromo (Br) como possíveis elementos adsorvidos.

Figura 24. Espectroscopia de raios-X (EDS) nos adsorventes provenientes das folhas: A) *Persea americana* Mill.; e de B) *Cássia fistula* L., após adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na Figura 24, nota-se que as maiores porcentagens são referentes a carbono e oxigênio, elementos presentes em ambos os adsorventes, que quando somadas apresentaram porcentagens acima de 90%, corroborando com estudo realizado por Ravulapalli e Kunta (2017) no qual, encontraram valores acima de 83% para os mesmos elementos, em material adsorvente a partir de casca de *Ficus racemosa*. De acordo com Martini (2017) a alta porcentagem desses elementos, confirma a característica carbonácea de adsorventes de subprodutos agrícolas.

Analisando a composição elementar da Figura 24, podemos verificar que houve adsorção para ambos os adsorventes, constatando a presença de aproximadamente 4% no somatório dos elementos como magnésio, silício, bromo, potássio e sódio e acima de 90% para carbono,

nitrogênio e oxigênio. Tal análise solidifica vários estudos sobre processos adsorptivos a partir de subprodutos agrícolas encontradas na literatura (CARVALHO; ABREU; GHISLANDI, 2014; FEIZI; JALALI, 2015; FRANCO; CASTRO; WALTER, 2015; FONTANA et al., 2016).

4.3.1.3 Análise textural

Por meio das análises texturais foi possível obter dados referentes à área superficial, volume e diâmetro médio de poros dos adsorventes obtidos pelas folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* (Tabela 9). Nota-se que o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* apresentou área superficial ($365 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) consideravelmente maior que o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* ($192 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Essa diferença corrobora com o que foi observado nas imagens de MEV, em que a morfologia do adsorvente obtido pelas folhas de *Persea americana Mill.* apresentou partículas mais agregadas e, de modo consequente, maior área superficial se relacionada ao adsorvente obtido pelas folhas de *Cássia fistula L.*

De acordo com Ross e Possetti (2018) isso ocorre porque a distribuição e estrutura interna dos poros, bem como suas propriedades regenerativas, são afetadas pela composição das folhas, além dos métodos de carbonização utilizados para fabricação do carvão ativado.

Tabela 9. Área superficial BET (S_{BET}), volume e tamanhos dos poros.

Adsorvente	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
<i>Persea americana Mill.</i>	365	0,199	2,191
<i>Cássia fistula L.</i>	192	0,108	2,263

Fonte: Elaborado pelo autor.

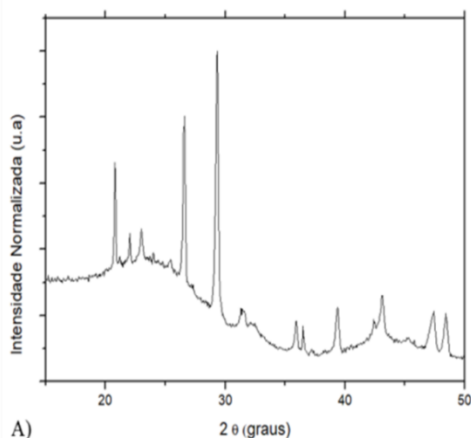
Por apresentarem diâmetro médio de poro superior a 2 nm e inferior a 50 nm, ambos os adsorventes podem ser classificados como mesoporosos, de acordo com a classificação recomendada pela IUPAC para sólidos porosos (ZDRAVKAOV et al., 2007). Tais valores apresentados na Tabela 9, demonstram uma característica de transição, para ambos adsorventes, entre micro e mesoporos. Os materiais mesoporosos possuem superfície específica altamente desenvolvida, preenchendo os poros através da condensação capilar controlada por vários fatores, no qual, grande parte é de origem cinética (DUBININ,

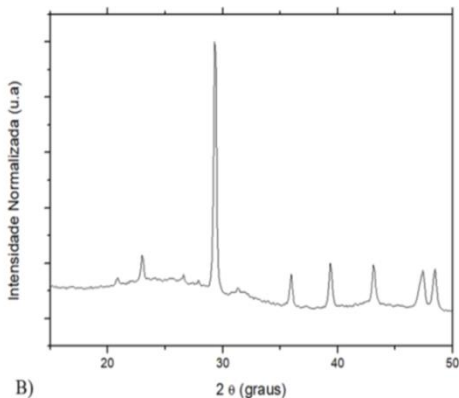
1960; ZDRAVKAOV et al., 2007). De acordo com Alves (2012) quando o adsorvente possui meso e microporos, o comprimento do percurso que a molécula do adsorbato faz para se difundir sobre os mesoporos e atingir os microporos se torna mais curto do que sem o auxílio dos mesoporos. Sobre tais circunstâncias, os mesoporos podem representar uma função importante não somente acelerando a difusão para dentro dos poros, mas também aumentando a cobertura de equilíbrio na superfície dos microporos.

4.3.1.4 Difratomia de Raios-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X (DRX) informa as variações de intensidade de difração, fornecendo a impressão digital dos sólidos cristalinos presentes nos adsorventes sendo, portanto, um método efetivo para avaliar a cristalinidade e plano cristalográfico específico (ROJITH; BRIGHT SINGH, 2013). Na Figura 25 estão apresentados os difratogramas dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* (Figura 25 A) e de *Cássia fistula L.* (Figura 25 B) analisadas em 2θ na faixa de 15 a 50°.

Figura 25. Difratoograma de raios-X dos adsorventes provenientes das folhas de: A) *Persea americana Mill.*; e de B) *Cássia fistula L.*





Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 25 A) consideráveis picos nas regiões de aproximadamente 20 a 30° e com menor intensidade na Figura 25 B), indicando a presença de celulose cristalina nas amostras (KEILUWEIT et al., 2010). A celulose é encontrada em plantas sob a forma de microfibrilas, na qual, formam agregados supramoleculares bastante resistentes onde são utilizadas nas paredes celulares das plantas (JOSHI; MANSFIELD, 2007). Estes agregados apresentam interações de van der Waals entre as cadeias poliméricas formando zonas com estruturas cristalinas, ordenadas e que não permitem a água penetrar no seu interior.

Porém, outras zonas amorfas, encontradas na hemicelulose, podem absorver água e tornar a celulose macia e flexível (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009). Estas intercalações entre as zonas cristalinas e as zonas amorfas, correspondem a cerca de dois terços da celulose, sendo o seu grau de cristalinidade dependente do arranjo molecular da biomassa e podendo variar, principalmente pela quantidade de lignina, celulose e hemicelulose de cada planta (MAIA, 2017).

Amostras com menores índices de cristalinidade e picos menos acentuados, denotado para ambos adsorventes nas regiões menores que 20°, representam espécies com natureza altamente amorfa (MARTINS et al., 2007; PECHYEN et al., 2007). Bandas encontradas em torno de 35 a 45°, correspondem às reflexões da estrutura micrográfrica desordenada, que são características de carvões ativados representando a fase mineralógica do carbono (SCHETINO et al., 2007). Segundo Maia (2017) a quantidade de carbono cristalino e amorfo varia de acordo com

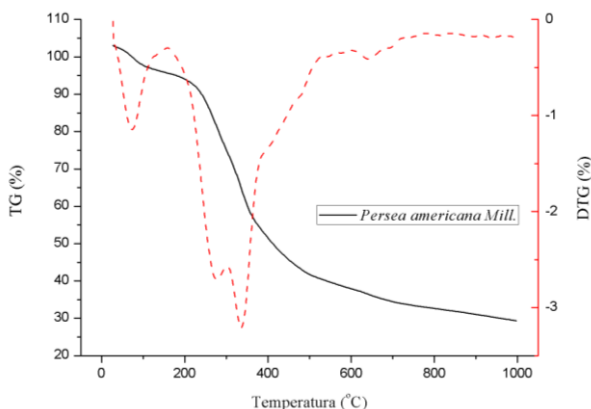
a natureza da amostra, quanto mais carbono presente, mais camadas serão formadas intensificando o pico de caracterização.

Os menores índices de cristalinidade do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* demonstram sua tendência amorfa, com átomos de carbono não aromáticos que contribuiu para a intensidade dos picos no DRX. A análise de raio-x demonstrou que as amostras do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* tende a conter maior teor de celulose cristalina por apresentar mais picos e maior intensidade, se comparada as amostras do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, no qual, contém menor teor demonstrando picos menos pronunciados (LI; RENNECKAR, 2011).

4.3.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A fim de avaliar o comportamento de degradação térmica do pó proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, a Figura 26 ilustra as curvas termogravimétricas representadas pelas curvas TG, na qual permite verificar a perda de massa em função da temperatura. Além disto, a curva DTG possibilita verificar a taxa em que é perdida a massa à medida que essa temperatura aumenta.

Figura 26. Curvas de TG e DTG do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

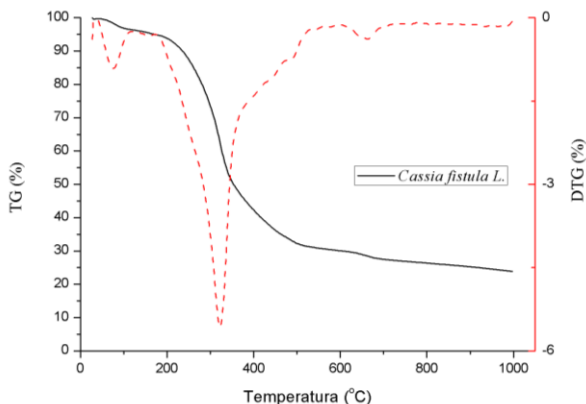
Pode-se notar pela curva DTG, que a amostra do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* obteve perdas de

massa em quatro intervalos de temperatura: de 50 a 100°C, de 200 a 300°C, de 300 a 400°C e de 600 a 700°C. A perda de massa no primeiro intervalo (50 a 100°C) refere-se à desidratação do material, ou seja, esta perda está associada à evaporação de água livre e fisicamente adsorvida do material (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012). A partir de 200°C repara-se o início da degradação térmica, indicando boa estabilidade térmica do material como mostra a curva de TG e perda de massa de aproximadamente 50%. O segundo intervalo (200 a 300°C) alude à liberação de parte dos orgânicos voláteis, hemicelulose e possíveis reações de decomposição da celulose e lignina (SINGH et al., 2008). O terceiro intervalo (300 a 400°C) é atribuído à degradação final da celulose e boa parte da decomposição da lignina, a qual era a estrutura de maior estabilidade da amostra (HAN et al., 2010; SEO et al., 2010). Acima de 600°C, ou seja, no quarto intervalo (600 a 700°C) a lignina foi totalmente decomposta (TONGPOOTHORN et al., 2011). Isso acontece porque, de acordo com McKendry, (2002) e Yang et al. (2007), a degradação da lignina ocorre lentamente sob toda a faixa de temperatura, formando inúmeras reações e subprodutos até sua degradação total em temperaturas mais elevadas.

A formação de subprodutos gerados na degradação da lignina até sua degeneração total, também foi constatada em estudo realizado por Losev et al. (2018) em biossorvente elaborado à base de serragem de pinheiro (*Pinus sylvestris*) no qual, detectaram como principais subprodutos de decomposição azoto, enxofre e dióxido de carbono. Singh et al. (2012) corrobora que a decomposição térmica pode ser amplamente vista como um processo de degradação térmica de estágios, consistindo de decomposição primária e reações secundárias até a degradação total. Em geral, durante os passos primários de decomposição, as ligações fracas (não aromáticas) são quebradas produzindo CO₂, gases e H₂O. Já nas reações secundárias, a decomposição térmica geralmente resulta em CH₄, CO, H₂ (SOLOMON; SERIO; SUUBERG, 1992; GLARBORG; JENSEN; JOHANSSON, 2003; YANG et al., 2007; ZHAO; FLORIN; HARRIS, 2010).

A Figura 27 demonstra as curvas termogravimétricas do comportamento de degradação térmica do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* Observa-se pela curva DTG que a amostra obteve perdas de massa em três intervalos de temperatura: de 50 a 100°C, de 300 a 400°C e de 600 a 700°C.

Figura 27. Curvas de TG e DTG do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como relatado por diversos autores à primeira perda de massa, no intervalo de 50 a 100°C, foi associada à evaporação da água (SILVA et al., 1998; YANG et al., 2007; CHENG et al., 2010; PROLA et al., 2013). Pela curva de TG, observa-se que a amostra também apresentou boa estabilidade térmica a partir de 200°C e perda de massa próxima aos 60%. A segunda grande perda de massa, no intervalo de 300 a 400°C, está associada à degradação térmica da celulose e a maior parte da lignina, que nesse caso, ocorreu de maneira conjunta, isto é, sem formação de subprodutos (MAIA, 2017). Este comportamento também foi constatado em adsorventes provenientes da casca de arroz (SUZUKI et al., 2007), serragem de madeira (SEO et al., 2010; GU et al., 2014), palha de trigo (NANI et al., 2010), pinhão-manso (TONGPOOTHORN et al., 2011), folhas de cajueiro (PEREIRA, 2017) e casca de amendoim (SILVA et al., 2018). A terceira perda de massa, no intervalo de 600 a 700°C, corresponde à degradação final da lignina e estrutura final do adsorvente (TONGPOOTHORN et al., 2011).

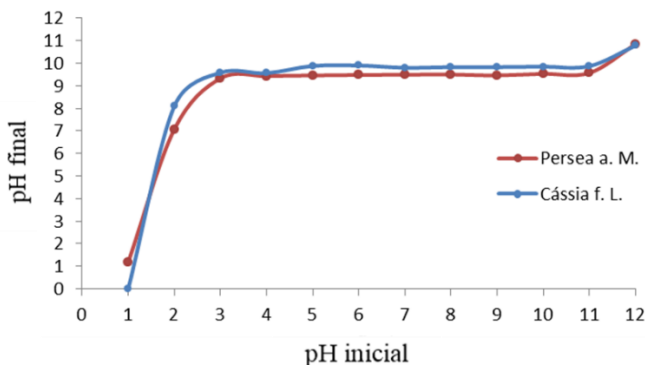
Comparando a Figura 26 e a Figura 27, nota-se uma quantidade inferior de picos de intervalos de tempo na perda de massa para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* do que o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* Isso se justifica porque cada biomassa apresenta composição química à base celulose, hemicelulose e lignina diferentes e essa média de composição afeta o comportamento da perda de massa do material (SUN; WEBLEY, 2011; PROLA et al., 2013; MAIA, 2017). De acordo com McKendry

(2002), fatores como teores de cinza, concentração da composição química e umidade, impactam expressivamente as reações primárias e secundárias formadas e consequentemente a perda de massa da biomassa (NANI et al., 2010).

4.3.1.6 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O processo de adsorção, de forma geral, depende da superfície do material adsorvente, em que, decorrente dos grupos funcionais de sua formação podem constituir sítios ativos. Tais grupos são responsáveis pela carga superficial das partículas devido sua dissociação e relação com a capacidade de troca iônica, quelação e adsorção físico-química com o adsorbato (MIMURA et al., 2010; ROCHA et al., 2012; SILVA; OLIVEIRA, 2012). Estes mecanismos são influenciados pela variação do pH no meio aquoso, afetando na captura e retenção de espécies iônicas do adsorbato na superfície do adsorvente, uma vez que essa diferença garante maior interação entre ambos, visto que cargas iguais ocasionam repulsão eletrostática e não ocorre adsorção (REGALBUTO; ROBLES, 2004; GUILARDUCI et al., 2006). Na Figura 28 é possível avaliar o comportamento ácido-básico, em meio aquoso, dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., a partir do gráfico de pH final em função do pH inicial.

Figura 28. Determinação do ponto de carga zero dos adsorventes: *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. a partir do gráfico de pH final em função do pH inicial.

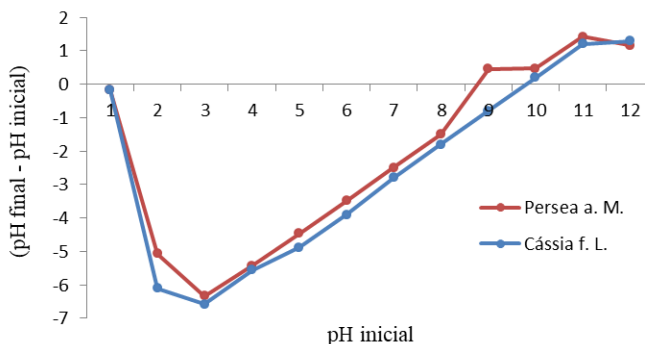


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando o comportamento do pH final em função do pH inicial do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill., nota-se uma faixa constante entre pH 3 e 11, efeito tampão, constatando assim o pH_{PCZ} igual a 9. Já para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L., a faixa constante fica entre 4,5 e 11, evidenciando o pH_{PCZ} igual a 10.

Tais valores são confirmados pelo gráfico de pH inicial *versus* (pH final – pH inicial) (Figura 29) obtidos de acordo com Regalbuto e Robles (2004) mediante o cálculo da diferença entre o pH final- pH inicial ser igual a zero. Nota-se que ambos os adsorventes possuem superfície básica, ou seja, a superfície é carregada negativamente, facilitando a adsorção de moléculas com carga positiva (OLIVERA, 2013).

Figura 29. Determinação do ponto de carga zero dos adsorventes: *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. a partir do gráfico de pH inicial *versus* (pH final – pH inicial).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a faixa de pH inicial de 1 a 3, verifica-se carga superficial negativa nos materiais adsorventes. Neste sentido, quando os adsorventes estão em contato com uma solução com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada negativamente e um grande número de cátions é adsorvido para balancear as cargas (KHALED et al., 2009). Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície dos adsorventes e o grupo catiônico da solução. Portanto, estes adsorventes tendem a melhor adsorver cátions (OLIVEIRA, 2016).

Comportamento semelhante foi encontrado no estudo de Freitas, Câmara e Martins (2015) utilizando casca de arroz, banana, coco,

laranja, mamão, maracujá, melancia e melão como adsorventes na remoção de contaminantes em solução aquosas. Os autores constataram que os pontos de carga zero dos adsorventes eram favorecidos com $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ na adsorção de cátions e $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ na adsorção de ânions. Oliveira (2016) verificou em seus estudos que o pH do ponto de carga zero para os materiais adsorventes *in natura* e tratados de fibra de coco e bagaço de cana-de-açúcar indicaram uma propensão em possuir carga superficial negativa, favorecendo a adsorção em soluções catiônicas.

4.3.2 Estudos de adsorção

Serão apresentados a seguir, os resultados do planejamento fatorial experimental, bem como a descrição dos ensaios adsorptivos cinéticos, isotérmicos e o regime de fluxo contínuo em escala laboratorial para os adsorventes produzidos.

4.3.2.1 Planejamento fatorial experimental – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do processo de adsorção com os adsorventes produzidos

Com o intuito de averiguar a eficiência do tratamento proposto neste estudo, estão apresentados os resultados do planejamento experimental adotado para os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* O objetivo desta etapa foi identificar os parâmetros ideais do experimento, assim como o grau de influência/dependências das variáveis estabelecidas e validação do modelo adotado.

As respostas obtidas por meio do delineamento composto central rotacional e suas interações para ambos os adsorventes produzidos estão apresentadas na Tabela 10. Várias das condições ensaiadas apresentaram remoção acima de 98%, confirmando a validação do planejamento fatorial para a remoção dos corantes em efluentes têxteis por meio do tratamento com adsorventes produzidos com folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*

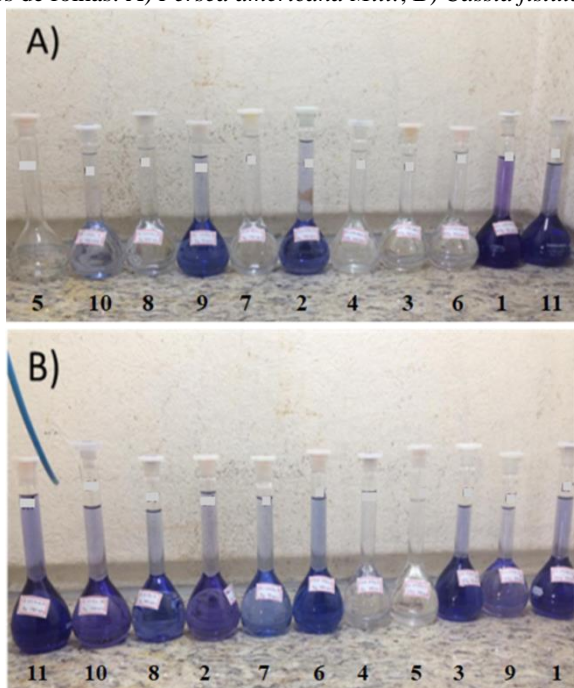
Tabela 10. Matriz de resultados do delineamento composto rotacional dos adsorventes provenientes de folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* RC – Remoção da concentração dos corantes.

	Variáveis independentes		Variáveis dependentes RC (%)	
	Velocidade de agitação (rpm)	Dose do adsorvente (g em 200 mL)	<i>Persea americana Mill.</i>	<i>Cássia fistula L.</i>
Ensaio 1	150	3,5	46,3	66,4
Ensaio 2	150	2,5	93,8	84,2
Ensaio 3	50	3,5	98,6	66,7
Ensaio 4	50	2,5	98,6	98,5
Ensaio 5	100	3,0	95,7	97,6
Ensaio 6	100	3,0	95,7	74,0
Ensaio 7	100	3,0	95,8	85,6
Ensaio 8	100	3,0	95,8	79,7
Ensaio 9	200	3,0	84,8	95,0
Ensaio 10	0	3,0	94,6	76,0
Ensaio 11	100	4,0	82,4	57,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, as melhores configurações para remoção dos corantes no adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* ocorreram nos ensaios 3 e 4, com velocidade de agitação de 50 rpm e dosagem do adsorvente de 3,5 e 2,5 g em 200 mL, respectivamente (Figura 30 A). Já para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, as melhores configurações foram nos ensaios 4 e 5, com velocidade de agitação de 50 e 100 e dosagem do adsorvente de 2,5 e 3 g em 200 mL, respectivamente (Figura 30 B). Pode-se observar na Tabela 10, que o menor desempenho para ambos adsorventes ocorreu no ensaio 1, onde a velocidade de agitação foi de 150 rpm e a dosagem dos adsorventes de 3,5 g em 200 mL.

Figura 30. Resposta do delineamento composto rotacional dos adsorventes provenientes de folhas: A) *Persea americana* Mill.; B) *Cássia fistula* L..



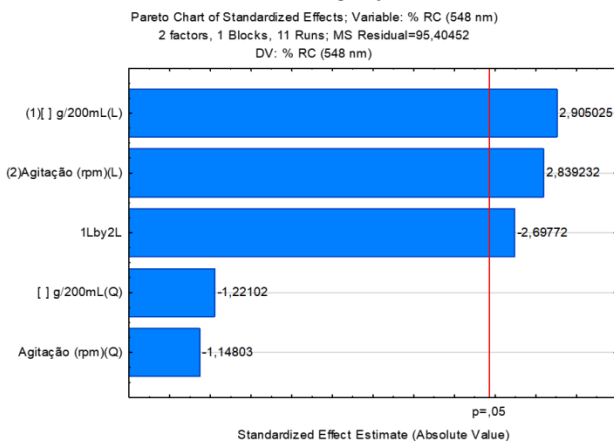
Fonte: Autor.

Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, sendo as condições operacionais uma delas (NASCIMENTO et al., 2014). No estudo realizado por Regti et al. (2017) utilizando adsorvente proveniente da semente do fruto de *Persea americana* Mill., a melhor configuração obteve remoção de 98% do corante básico, em meio aquoso, com dosagem de adsorvente de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$, pH igual a 10, temperatura de 20°C e concentração inicial do corante em $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Desta forma, constata-se que os parâmetros operacionais como temperatura e pH também afetam o processo de adsorção, influenciando na desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Para validar o ajuste dos modelos propostos com os resultados obtidos nos adsorventes produzidos, realizou-se o teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a remoção dos corantes

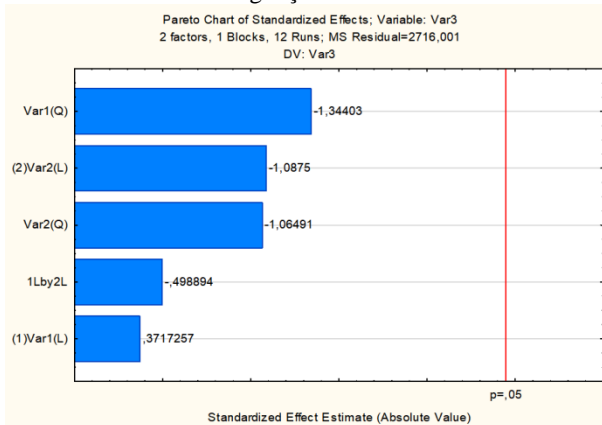
(%), por meio do gráfico de Pareto. Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p deve ser menor que 0,05 ao nível de significância de 95%. Assim, usando esta estimativa, verificou-se que as variáveis testadas, quando analisadas individualmente, apresentam comportamentos diferenciados para cada adsorvente, conforme a Figura 31 e Figura 32.

Figura 31. Gráfico de Pareto para remoção dos corantes do efluente têxtil estudado para o adsorvente produzido com as folhas de *Persea americana Mill.* L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre dosagem do adsorvente e velocidade de agitação em termos lineares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32. Gráfico de Pareto para remoção dos do efluente têxtil estudado para o adsorvente produzido com as folhas de *Cássia fistula L.* L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos; 1Lby2L- Interação entre dosagem do adsorvente e velocidade de agitação em termos lineares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto apresenta a significância dos resultados, com 95% de confiança, representado pela linha vermelha ($p = 0,05$). A extensão horizontal das barras fornece os resultados dos efeitos das variáveis lineares (L), quadráticas (Q) e de interação linear entre as variáveis independentes. Neste sentido, nota-se pela Figura 31, que os termos lineares das variáveis analisadas para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, apresentaram, respectivamente, maior significância estatística, com sinal do efeito positivo, indicando aumento na remoção dos corantes para cada variável. Contudo, a interação linear das duas variáveis analisadas apresentou sinal do efeito negativo, ou seja, à medida que se aumenta os valores da dosagem do adsorvente e da velocidade de agitação, houve decréscimo na % de remoção dos corantes. Em relação ao adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (Figura 32) não houve evidências significativas para nenhuma variável independente e suas interações, tanto de forma quadrática quanto de forma linear.

Com base no gráfico de Pareto, realizou-se novamente o teste ANOVA, mantendo as variáveis significativas e, por consequência, foi realizado apenas no adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, a fim de averiguar sua significância na remoção dos corantes. Os valores podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Teste da análise de variância e coeficiente de regressão do modelo previsto para remoção dos corantes ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$). SM- Soma Quadrática; GL- Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios; CR- Coeficiente de Regressão; L- Termos Lineares; Q- Termos Quadráticos.

Efluente Sintético (λ548nm)	SM	GL	QM	F (Cal)
Regressão	1.963,4	5	981,7	-
Resíduos	341,2	1	341,2	26,58
Total	2.304,6	10	-	-
	CR	Erro	Valor (t)	p-valor
Média	95,30	5,64	16,90	0,00
Dose do adsorvente (L)	20,06	6,91	2,91	0,03
Dose do adsorvente (Q)	-10,04	8,22	-1,22	0,28
Velocidade de agitação (L)	19,61	6,91	2,84	0,04
Velocidade de agitação (Q)	-9,44	8,22	-1,15	0,30
Dose do adsorvente (L) by velocidade de agitação (L)	-26,35	9,77	-2,70	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os p -valores das variáveis, dose do adsorvente e velocidade de agitação (rpm) mostraram-se significativos ao nível de 95% de confiança nos termos lineares. O teste F foi utilizado para investigar se o modelo proposto indicava evidência estatística suficiente da relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta em % de remoção dos corantes (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007). O valor do teste F calculado deve ser maior que o valor do teste F tabelado para que o modelo seja significativo, ou seja, válido estatisticamente. O valor obtido para F_{cal} foi de 26,586, e concluiu-se que esse valor foi maior que F_{Tab} (2; 5; 0,05) de 5,79. Isto é, a regressão obtida ajustou os pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo para o intervalo de confiança de 95%.

Considerando apenas os termos significativos o modelo de remoção dos corantes no comprimento de onda em que ocorre a maior absorção (548 nm), pode ser escrito de acordo com a Equação 2020. Os valores dos coeficientes foram arredondados na segunda casa decimal.

$$\% \text{ Remoção dos corantes } (\lambda 548 \text{ nm}) = 95,30 + 20,06X_1 + 19,61X_2 - 26,35X_1xX_2$$

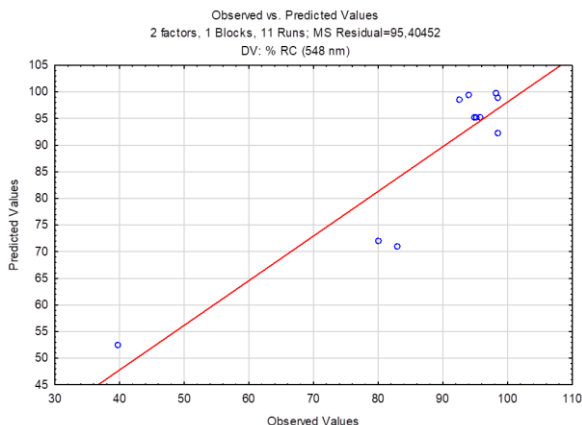
Equação 20

Onde: X_1 é a velocidade de agitação (rpm); e X_2 é a dose de adsorvente (g em 200 mL).

De acordo com a Equação 2020, verificou-se que as duas variáveis independentes foram consideradas significativas de modo favorável à remoção dos corantes. Nota-se que as variáveis se destacam com valores de “ p ” igual a 3.10^{-2} para dose do adsorvente (g em 200 mL) e 4.10^{-2} para velocidade de agitação (rpm) ambos nos termos lineares, influenciando positivamente na remoção dos corantes. No entanto, as interações desses parâmetros influenciam de forma inversa (valor negativo do coeficiente de regressão), ou seja, quanto maior interação, menor é a eficiência de remoção dos corantes. No estudo realizado por Regti et al. (2017) utilizando adsorvente proveniente da semente do fruto de *Persea americana Mill.* na remoção de corante básico, também observou-se que a dose do adsorvente apresentou o maior efeito na eficiência de remoção, seguido pelo pH e suas interações.

De forma complementar, a validação do modelo também pode ser feita pela observação do gráfico da distribuição dos resíduos, ou seja, os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto os valores observados são representados pelos pontos. Portanto, conforme a Figura 33, verifica-se que os valores observados experimentalmente estão relativamente próximos da reta do modelo, apresentando desvios positivos e negativos.

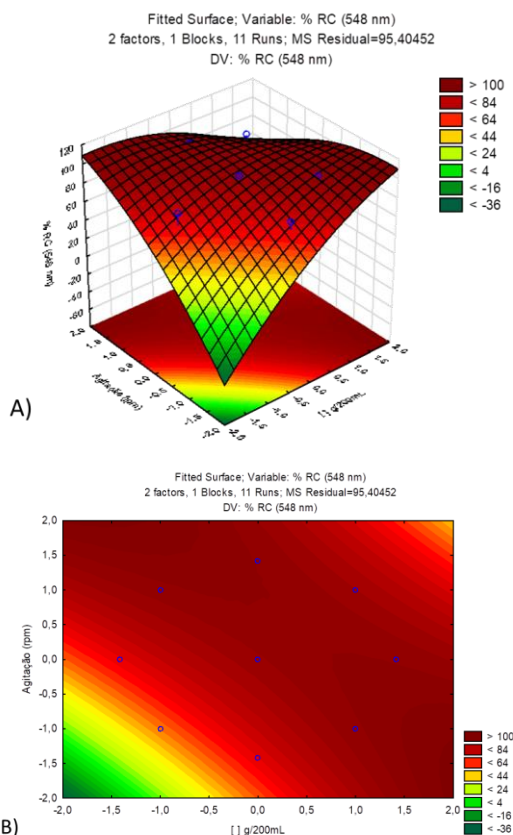
Figura 33. Distribuição dos resíduos para remoção dos corantes pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos pelos coeficientes lineares e suas interações fazem parte do modelo para compor a superfície de resposta que define as condições mais adequadas para maximizar o rendimento da remoção dos corantes na representação gráfica com diferenciação de cores do impacto e/ou sinérgias das variáveis independentes sob as variáveis dependentes avaliadas. Com o intuito de facilitar a visualização e auxiliar na localização de um ponto ótimo, observa-se na Figura 34 o gráfico de superfície de resposta para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*

Figura 34. Perfil de contorno (A) e superfície de resposta (B) em relação à remoção dos corantes pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a remoção dos corantes foi maior utilizando dose de adsorvente entre 2 e 3,5 g em 200 mL e nos intervalos de agitação de 100 a 200 rpm. Por outro lado, a remoção dos corantes foi pouco significativa (<44%) com baixas dosagens de adsorvente e agitações na faixa de 0 a 50 rpm. Há ainda uma região de remoção intermediária (>64%) abaixo de 50 rpm a partir 3 g de adsorvente em 200 mL.

Com os resultados apresentados foi possível determinar estatisticamente os valores críticos ideais de máxima eficiência do

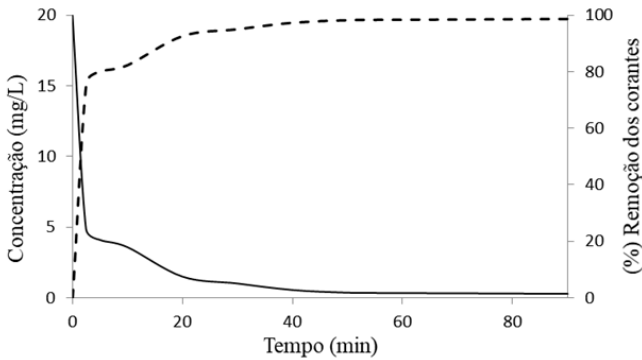
processo de remoção dos corantes de forma independente. Confirmou-se, de forma geral, a necessidade de um intervalo na dosagem de adsorvente entre 2 e 3,5 g em 200 mL e agitações acima de 100 rpm para remoções dos corantes próximas a 100%. Este fato indica que experimentos futuros terão melhores resultados nestas condições. Com isso, usando o cálculo da mediana dos valores críticos individuais, foi possível determinar que a velocidade de agitação de 100 rpm e a concentração de adsorvente de 2 g em 200 mL são as melhores condições, em termos de eficiência na remoção dos corantes para os futuros experimentos.

4.3.2.2 Estudos cinéticos de adsorção

Os resultados dos ensaios cinéticos foram realizados com base nas melhores condições experimentais identificadas no planejamento fatorial completo, DCCR (2^2), visando conhecer o tempo ideal de adsorção máxima dos adsorventes elaborados. Nota-se pela

Figura 35, que nos primeiros minutos a adsorção foi acentuada, provavelmente devido à difusão externa que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente, seguida por uma fase mais lenta, possivelmente resultante da difusão do adsorbato internamente ao adsorvente (HANIF et al., 2007). A remoção dos corantes alcançada com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* foi de aproximadamente 90% nos primeiros 20 minutos de contato, chegando à faixa de 99% após 60 minutos. Pode-se perceber uma tendência à estabilização cinética a partir de 50 minutos.

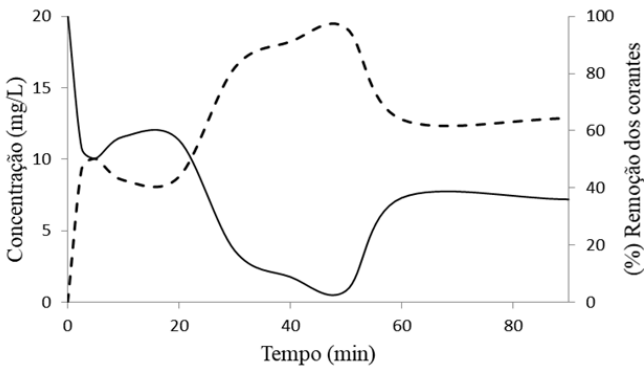
Figura 35. Variação da concentração dos corantes do efluente sintético em função de tempo de contato com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já na Figura 36, observa-se que o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* atingiu remoção de cerca de 80% nos primeiros 30 minutos de contato, chegando aos 97% após 50 minutos. Após os 50 minutos ocorreu a dessorção do processo apresentando tendência à estabilização cinética a partir de 60 minutos.

Figura 36. Variação da concentração dos corantes do efluente sintético em função de tempo de contato com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*



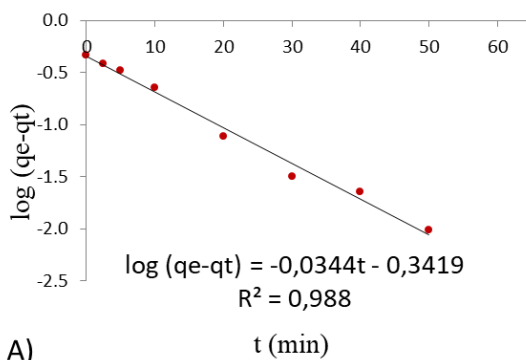
Fonte: Elaborado pelo autor.

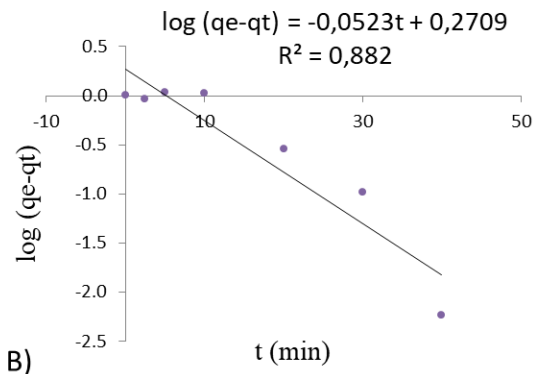
Com o intuito de estudar o mecanismo de adsorção dos adsorventes, os dados cinéticos foram ajustados usando quatro modelos

cinéticos apresentados anteriormente na Equação 55, Equação 66, Equação 77 e Equação 88. Para cada modelo, obteve-se uma equação de ajuste e o respectivo coeficiente de correlação (R^2). O R^2 varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue se ajustar aos valores observados. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo e melhor ele se ajusta à amostra.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou modelo de Lagergren, descreve reações na interface partícula-solução em que, para ajustar os dados, é necessário conhecer previamente o valor de capacidade de sorção no equilíbrio (q_e). Dessa forma, estabeleceu-se que o valor de q_e seria o maior valor de q_t calculado ($+ 0,0001 \text{ mg.g}^{-1}$). A Figura 37 mostra os resultados gráficos obtidos no modelo pelos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* (Figura 37 A) e de *Cássia fistula L.* (Figura 37 B).

Figura 37. Cinéticas de Pseudo-primeira ordem para os adsorventes: A) *Persea americana Mill.*; e B) *Cássia fistula L.*



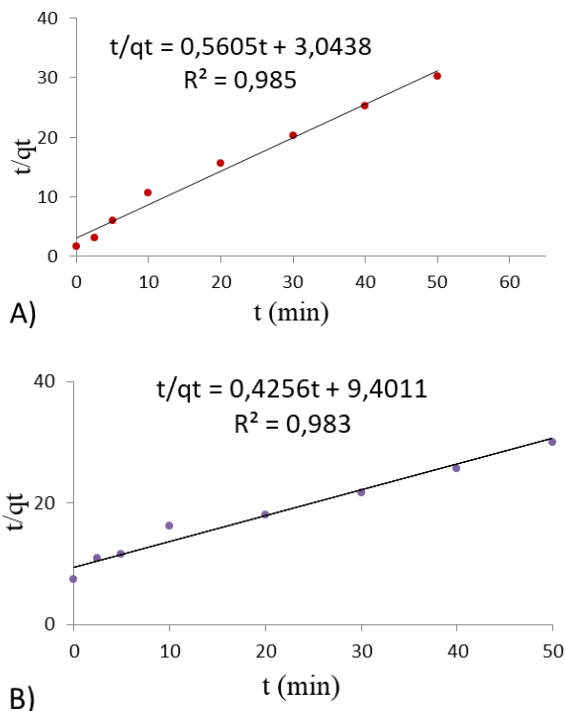


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados obtidos pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* se ajustaram ao modelo de Lagergren, apresentando alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,988$). Desta forma, pode-se afirmar que a adsorção dos corantes por este adsorvente pode ser descrita como uma reação reversível de primeira ordem, em que se estabelece um equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente. Já os dados obtidos pelo adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* não se ajustaram corretamente ao modelo, apresentando coeficiente de correlação ($R^2 = 0,882$).

O modelo de pseudo-segunda ordem caracteriza uma quimissorção, em que estão envolvidas forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, apresentando-se como etapa limitante (HO, 2006). Pelos resultados apresentados na Figura 38, percebe-se que os resultados obtidos apresentaram altos coeficientes de correlação $R^2 = 0,985$ e $0,983$ para ambos os adsorventes (*Persea americana Mill.* e da *Cássia fistula L.*, respectivamente) obtendo bom ajuste ao modelo. Os dados obtidos para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* apresentaram altos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,998$) e pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,985$) podendo se enquadrar aos dois modelos estudados.

Figura 38. Cinéticas de Pseudo-segunda ordem para os adsorventes: A) *Persea americana Mill.*; e B) *Cássia fistula L.*

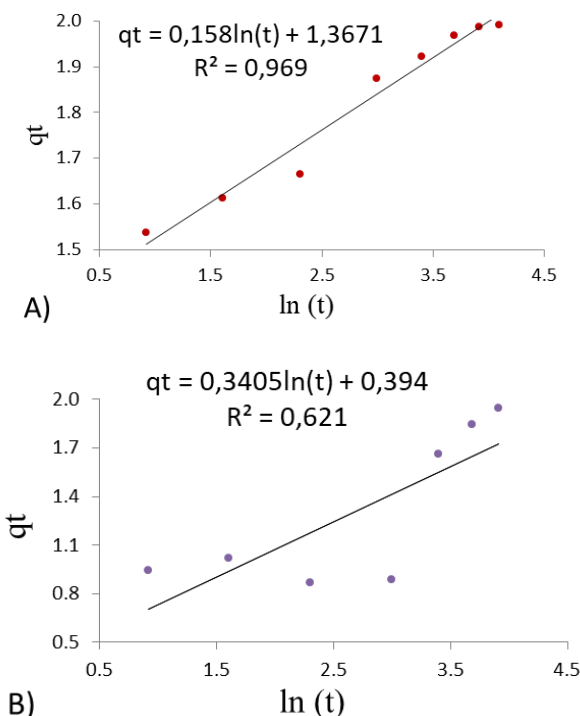


Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo cinético de Elovich proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934, foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases a superfícies sólidas. O modelo considera à velocidade de quimissorção somado a energia de ativação envolvida no processo (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2001). Constata-se na

Figura 39 que o modelo proposto não se ajusta adequadamente a ambos os adsorventes produzidos, apresentando R^2 de 0,969 para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, e R^2 de 0,621 para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*

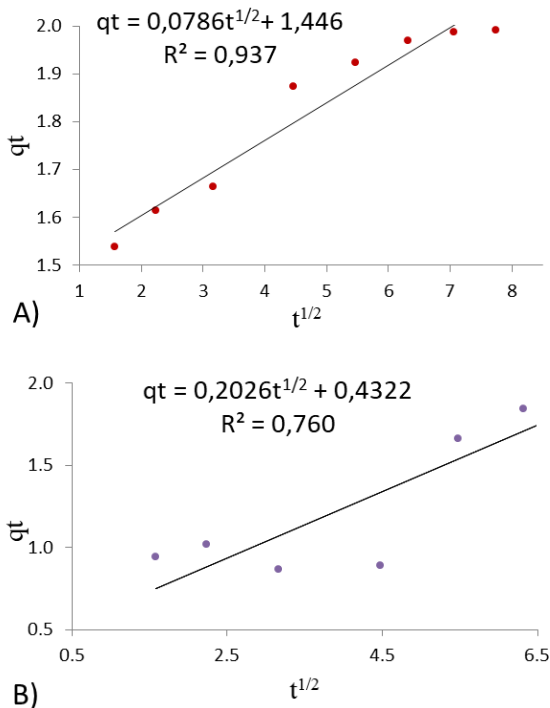
Figura 39. Cinéticas com o modelo de Elovich para os adsorventes: A) *Persea americana* Mill.; e B) *Cássia fistula* L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo cinético de difusão intrapartícula, derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005). Verifica-se na Figura 40, que o modelo de difusão intrapartícula não descreve de forma adequada o processo de adsorção para ambos os adsorventes, isso pelo baixo valor obtido do coeficiente de correlação. Para o adsorvente proveniente de folhas de *Persea americana* Mill., este foi o modelo que apresentou o menor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,937$), deduzindo que o processo de adsorção dos corantes do efluente têxtil pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill., está controlado por relação física e não por difusão.

Figura 40. Cinéticas com o modelo de difusão intrapartícula para os adsorventes: A) *Persea americana* Mill.; e B) *Cássia fistula* L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentro dos modelos sumarizados na Tabela 12, merece destaque o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. $R^2 = 0,988$ e $0,985$, respectivamente. Considera-se no modelo pseudo-primeira ordem, que a velocidade de ocupação dos sítios é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente, definindo o processo como uma adsorção física, reversível e com interações de Van der Waals. Já para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem no qual também apresentou melhor ajuste para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L., ($R^2 = 0,983$). O modelo baseia-se no pressuposto de que a etapa de limitação de taxa pode ser a adsorção química (quimissorção), envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (ARENAS et al., 2017). Também foi possível calcular a

velocidade inicial de adsorção ($h = K_2 \cdot q_e^2$), obtendo-se os seguintes valores de 0,104 e 0,327 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) para os adsorventes provenientes das folhas de *Cássia fistula L.* e de *Persea americana Mill.*, respectivamente. Desta forma, observa-se que a adsorção dos corantes presentes no efluente sintético ocorreu mais rapidamente no adsorvente proveniente nas folhas de *Persea americana Mill.*

Tabela 12. Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação.

	<i>Persea americana Mill.</i>	<i>Cássia fistula L.</i>
	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	
	$\log(q_e - qt) = -0,0344t + 0,3419$	$\log(q_e - qt) = -0,0523t + 0,2709$
R²	0,988	0,882
K₁ (L.min⁻¹)	0,079	0,120
q_{e calc.} (mg.g⁻¹)	0,455	1,865
	PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	
	$t/qt = 0,5605t + 3,0438$	$t/qt = 0,4256t + 9,4011$
R²	0,985	0,983
K₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	0,103	0,019
h (mg.g⁻¹.min⁻¹)	0,327	0,104
q_{e calc.} (mg.g⁻¹)	1,784	2,349
	EQUAÇÃO DE ELOVICH	
	$qt = 0,158\ln(t) + 1,3671$	$qt = 0,3405\ln(t) + 0,394$
R²	0,969	0,621
α (mg.g⁻¹.min⁻¹)	904	0,191
β (g.mg⁻¹)	6,329	0,340
	DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	
	$qt = 0,0786\sqrt{t} + 1,446$	$qt = 0,2026\sqrt{t} + 0,4322$
R²	0,937	0,760
K_{in} (mg.g⁻¹.min^{-1/2})	0,0786	0,2026

Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais nos estudos de:

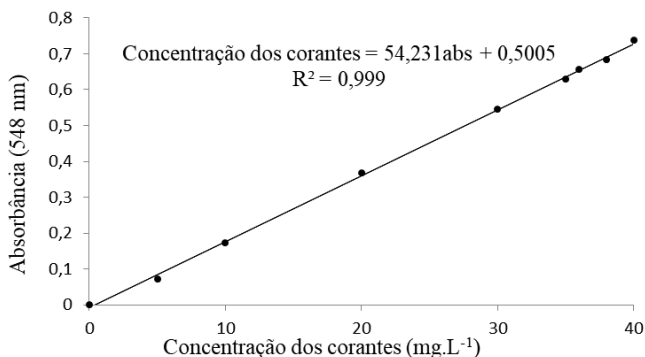
- Deniz e Karaman (2011): utilizando adsorvente proveniente de folhas de pinheiro (*Pinus brutia Ten.*) na remoção do corante Basic Red 46.
- Regti et al. (2017): na remoção de corante catiônico pelo adsorvente proveniente da semente do fruto de *Persea americana Mill.*
- Hanif et al. (2007), Abbas et al., (2008) e Senniappan et al. (2017): com folhas, casca de caule, casca de vagens, ramos, massa interna de vagens e cinza de casca de vagens da *Cássia fistula L.* na adsorção de níquel (Ni II), cromo (Cr III e VI) e chumbo (Pb II) em soluções aquosas.

4.3.2.3 Estudos das isotermas de adsorção

A energia de ligação de qualquer adsorvente para uma molécula alvo pode ser determinada facilmente a partir de isotermas de adsorção. Teoricamente os parâmetros isotérmicos estão relacionados com as distribuições nos locais de energia do adsorvente, e seus valores determinados podem ser interpretados no que diz respeito ao caráter energético do mesmo (KUMAR et al., 2011). A caracterização das energias dos sítios de ligação revela como as moléculas do adsorbato são ligadas à superfície do adsorvente, e estas podem ser físicas ou químicas.

Para determinar a concentração dos corantes do efluente foi preparada uma curva de calibração no comprimento de onda com maior absorvância determinado pela varredura do espectro visível (548 nm), utilizando efluente têxtil sintético como padrão. Através de diluições seriadas do efluente obteve-se a curva de calibração de Absorvância *versus* Concentrações dos corantes, conforme apresentado na Figura 41, com coeficiente de correlação de 0,999. O valor da absorvância obtida em cada experimento é interpolada na curva de calibração para obtenção da concentração dos corantes representativa da amostra.

Figura 41. Curva de calibração da concentração dos corantes *versus* absorbância em 548 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade adsorvida da concentração dos corantes (q_e) (em mg de corantes adsorvido por g de adsorvente) é obtida a partir da relação entre a diferença entre as concentrações inicial C_0 e de equilíbrio C_e (em mg.L^{-1}), dividido pela massa do adsorvente w (em gramas) multiplicados pelo volume de solução V (em litros), de acordo com a Equação 21. As concentrações dos corantes iniciais e de equilíbrio foram determinadas a partir da curva de calibração da Figura 43.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{w}$$

Equação 21

Os parâmetros isotérmicos de adsorção dos adsorventes elaborados estão apresentados na Tabela 13 e foram realizados com base nos resultados obtidos pela cinética de adsorção. Tais testes descrevem a relação entre a quantidade de substância adsorvida por unidade de peso do adsorvente e a concentração da substância em solução de equilíbrio, Equação 21 (NOUROUZI et al., 2010). Esses dados são importantes para identificar qual adsorvente apresenta a maior capacidade de adsorção, sendo útil para considerações de aumento de escala (REGTI et al., 2017).

Tabela 13. Parâmetros obtidos dos estudos isotérmicos.

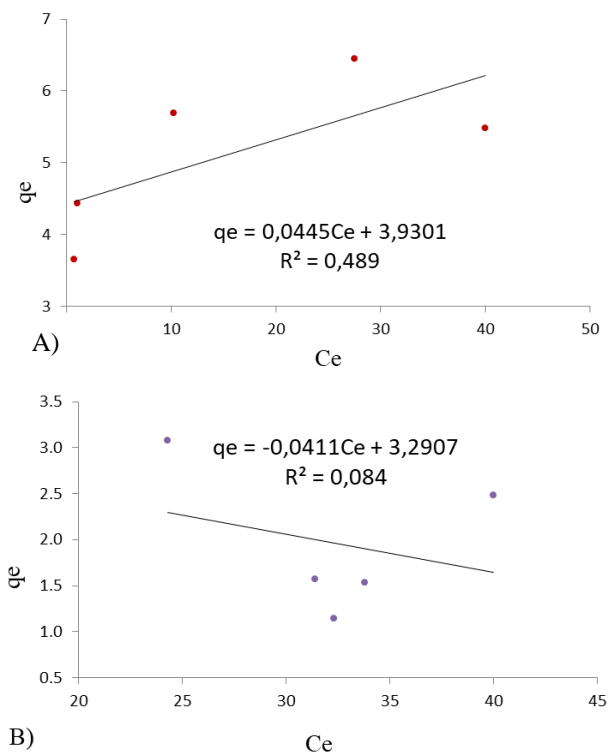
	<i>Persea americana Mill.</i>		<i>Cássia fistula L.</i>	
Co (mg.L ⁻¹)	40			
Dosagem do adsorvente (g.L ⁻¹)	Ce (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	Ce (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)
2,5	27,56	4,98	33,79	2,48
5,0	10,26	5,95	32,33	1,53
7,5	1,04	5,19	31,41	1,15
10,0	0,71	3,93	24,30	1,57
12,5	0,66	3,15	1,58	3,07

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Tabela 13, a maior capacidade adsorptiva para remoção dos corantes do efluente têxtil estudado foi obtida na dosagem de 5 g.L⁻¹ para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* com capacidade de adsorção de 5,95 mg.g⁻¹. O adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* apresentou maior capacidade de adsorção na dosagem de 12,5 g.L⁻¹ com 3,07 mg.g⁻¹. Tais resultados foram superiores aos encontrados por Tomar, Prasad e Kumar (2014) utilizando folhas de *Citrus limonum* como adsorvente, no qual apresentou capacidade de adsorção inferior a 1 mg.g⁻¹ na remoção de flúor em meios aquosos. Bharali e Bhattacharyya (2015) utilizaram folhas de *Azadirachta indica* na remoção de flúor obtendo uma capacidade de adsorção de 4,7 mg.g⁻¹.

Á vista disso, na Figura 42 estão apresentados os resultados gráficos para o modelo de isoterma linear, juntamente com a equação de ajuste e respectivo coeficiente de correlação (R²) para os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* (Figura 42 A) e de *Cássia fistula L.* (Figura 42 B). A validade do modelo será avaliada de acordo com o valor de R², sendo que quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste dos valores ao modelo aplicado.

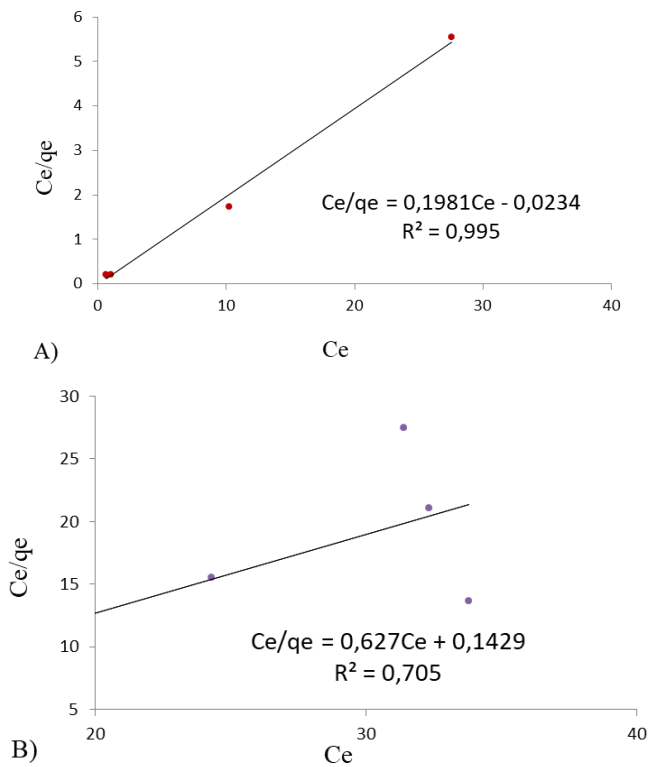
Figura 42. Modelo de isoterma linear para os adsorventes: A) *Persea americana* Mill.; B) *Cássia fistula* L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

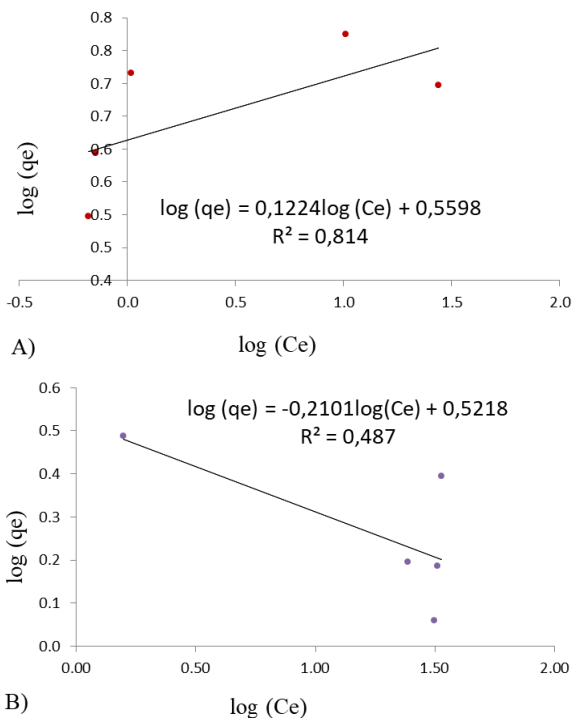
Observa-se pela Figura 42 que ambos os adsorventes apresentaram baixos coeficientes de correlação, não se adequando corretamente ao modelo. Conclui-se então, que a relação entre a quantidade adsorvida do adsorbato e a concentração dos corantes não é linear. Tendo como objetivo obter informações sobre o comportamento dessa adsorção, os dados experimentais foram analisados nos modelos de Langmuir (Figura 43) e Freundlich (Figura 44).

Figura 43. Modelo de isoterma de Langmuir para os adsorventes: A) *Persea americana Mill.*; B) *Cássia fistula L.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44. Modelo de isoterma de Freundlich para os adsorventes: A) *Persea americana Mill.*; B) *Cássia fistula L.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de R^2 obtidos para o modelo de Freundlich nos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* foram de 0,814 e 0,090, respectivamente. Alto valor foi encontrado para o coeficiente de correlação na isoterma de Langmuir de 0,995 no adsorvente proveniente da folha de *Persea americana Mill.* e de $R^2 = 0,705$ para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* Desta forma, observa-se que o processo de adsorção obteve melhor ajuste para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* à isoterma de Langmuir, o que permite supor que a superfície do adsorvente possui sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupa um único sítio, formando uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície dos adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014). Por meio da constante de adsorção de Langmuir (K_L) é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L), o qual indica o

grau de desenvolvimento do processo de adsorção e é obtido através da Equação 2222.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Equação 22

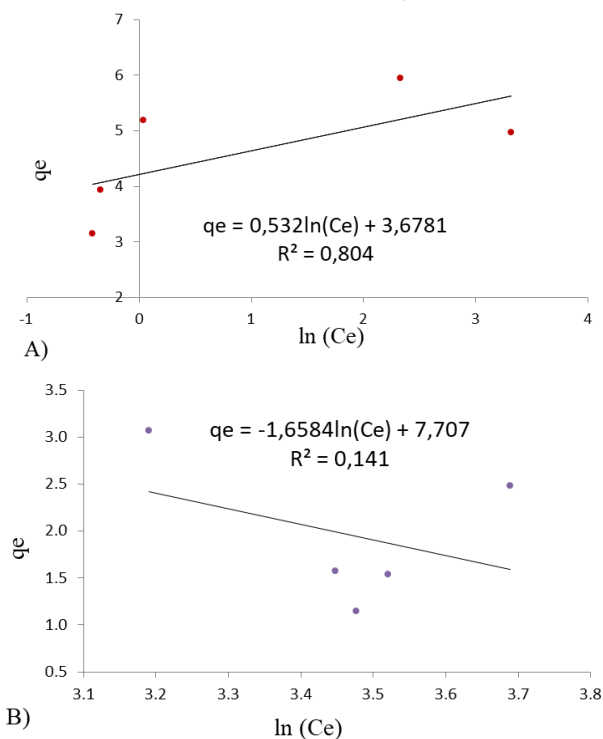
Assim, se o valor do R_L estiver entre $0 < R_L < 1$, o adsorbato terá preferência a permanecer na fase sólida do que na fase líquida e, portanto, a adsorção é favorável. Quando $R_L > 1$, o soluto terá preferência a permanecer na fase líquida e a adsorção é desfavorável. Já para o $R_L = 1$, a isoterma é linear (NASCIMENTO et al., 2014). O valor de R_L encontrado para ambos os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L. foi de 0,001. Logo, a adsorção dos corantes do efluente têxtil nos adsorventes produzidos, *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., pode ser classificada como favorável, indicando que os corantes estudados preferem a fase sólida do adsorbato à fase líquida.

Embora a isoterma de Freundlich não tenha sido o melhor modelo a descrever o processo de adsorção para os adsorventes estudados, podemos obter a heterogeneidade dos sítios de adsorção através do parâmetro $1/n$, pela Equação 1010. Tal valor designa se a adsorção tende a ser favorável e a interação entre o adsorbato e o adsorbente é mais forte, isso acontece quanto menor for o valor de $1/n$. Em casos de valores maiores, o parâmetro aponta adsorção desfavorável, pois o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente e valores em que $1/n = 1$, a adsorção é linear, e, portanto as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (BHARALI; BHATTACHARYYA, 2015). Deste modo, os valores encontrados para o parâmetro $1/n$ indicado no modelo de Freundlich foram de 0,102 e -0,241 para os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., respectivamente. Desta forma, constatou-se que ambos os adsorventes apresentam sítios heterogêneos e a adsorção tende a ser favorável, ou seja, ocorre forte adsorção do adsorbato como resultado de forte atração intermolecular dentro das camadas dos adsorventes, corroborando com os resultados encontrados pelo modelo de Langmuir (FEBRIANTO et al., 2009).

Os dados de adsorção analisados para os modelos isotérmicos de Temkin e Dubinin estão apresentados na Figura 45 e na Figura 46, respectivamente. A isoterma de Temkin contém um fator que demonstra

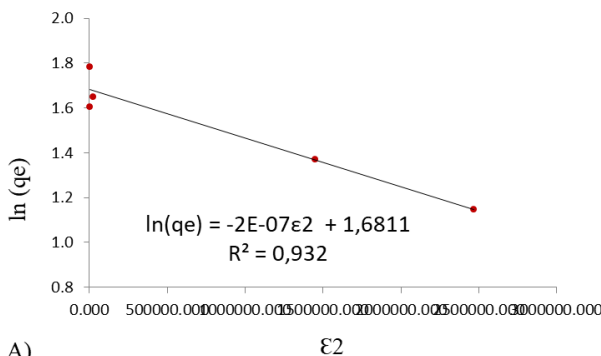
como ocorrem às interações entre o adsorbato e o adsorvente. Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorbato-adsorbato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (DOTTO et al., 2011).

Figura 45. Modelo de isoterma de Temkin para os adsorventes: A) *Persea americana* Mill.; B) *Cássia fistula* L.

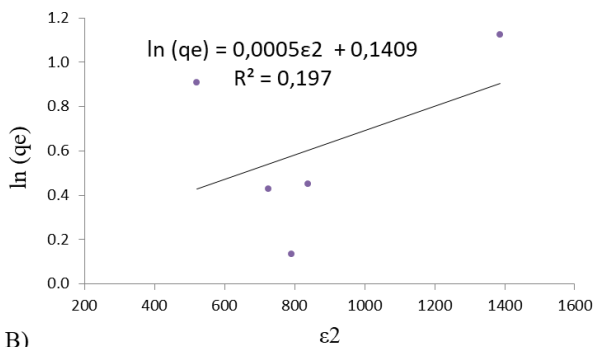


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46. Modelo de isoterma de Dubinin para os adsorventes: A) *Persea americana* Mill.; B) *Cássia fistula* L.



A)



B)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambos os adsorventes e modelos o coeficiente de correlação não teve bom ajuste aos dados experimentais, $R^2 \leq 0,804$ para a isoterma de Temkin e $R^2 \leq 0,932$ para o modelo de Dubinin. Tais modelos são normalmente utilizados para interpretação de equilíbrios em sorção de compostos orgânicos em sólidos porosos, na condição de fase gasosa. Raramente estes modelos são aplicados na adsorção da fase líquida, devido às complexidades associadas com outros fatores tais como pH e os equilíbrios iônicos inerentes nestes sistemas (FEBRIANTO et al., 2009).

Dentro dos modelos avaliados (conforme sumarizado na Tabela 14), destaca-se o modelo de Langmuir para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. ($R^2 = 0,995$), em que considera uma superfície homogênea que possui sítios de adsorção da mesma energia,

sendo a adsorção realizada em monocamada com energia de adsorção homogênea. Considera-se implicitamente que o sistema é ideal, reversível e que a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, não dependendo da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas em sítios vizinhos, ou seja, que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* os modelos apresentaram coeficientes de correlação baixos, alguns deles chegando próximo de zero, indicando assim, que tais modelos não descrevem de forma aceitável o sistema.

Tabela 14. Parâmetros isotérmicos característicos e coeficientes de correlação.

	<i>Persea americana Mill.</i>	<i>Cássia fistula L.</i>
	LANGMUIR	
	Ce/qe = 0,1981Ce - 0,0234	Ce/qe = 0,627Ce + 0,1429
R²	0,995	0,705
K_L (L.mg⁻¹)	-8,467	4,390
q_m (mg.g⁻¹)	5,047	1,594
	FREUNDLICH	
	log (qe) = 0,1224 log(Ce) + 0,5598	log (Ce) = -0,2101log(Ce) - 0,5218
R²	0,814	0,487
K_F (L.g)	3,629	3,325
N	8,169	-4,759
	LINEAR	
	qe = 0,0454Ce + 3,9301	qe = -0,0411Ce + 3,2907
R²	0,489	0,084
K_d (L.g⁻¹)	3,930	3,290
	DUBININ – RADUSHKEVICH	
	ln (qe) = - 2E-07ε ² + 1,6811	ln (qe) = 0,0005ε ² + 0,1409
R²	0,932	0,197
K_Lε	-2E-07	0,0005
q_m (mg.g⁻¹)	5,371	1,151
	TEMKIN	
	qe = 0,532ln(Ce) + 3,6781	qe = -1,6584ln(Ce) + 7,707
R²	0,804	0,141
B_T (L.mg⁻¹)	0,532	-1,658
A_T (L.mg⁻¹)	1,005	9,577 x 10 ⁻³

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados encontrados pelo adsorvente proveniente da folha de *Persea americana Mill.* corrobora com o estudo de Regti et al. (2017)

na remoção de corante catiônico pelo adsorvente proveniente da semente do fruto de *Persea americana Mill.*, em que se obteve um coeficiente de correlação de 0,997 para o modelo de Langmuir. O mesmo consta nos estudos de Deniz e Karaman (2011) utilizando adsorvente proveniente de folhas de pinheiro (*Pinus brutia Ten.*) na remoção do corante Basic Red 46. O estudo realizado por Hanif et al. (2007) com folhas, casca de caule, casca de vagens, ramos, massa interna de vagens e cinza de casca de vagens da *Cássia fistula L.* na adsorção de níquel (Ni II), cromo (Cr III e VI) e chumbo (Pb II) em soluções aquosas, diferentemente do que foi encontrado por este estudo, também apresentou bom ajuste ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,970$).

4.3.2.4 Ensaios de remoção em contínuo (Colunas de adsorção)

As colunas de adsorção são utilizadas para obter o comportamento da adsorção do adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Os ensaios de remoção dos corantes em regime de fluxo contínuo através de uma coluna contendo os adsorventes compactados foram efetuados com dois ensaios para cada adsorvente produzido.

O primeiro ensaio realizado teve o tempo de detenção hidráulico (TDH) escolhido pelos resultados dos experimentos cinéticos em batelada, que foi por volta de 60 minutos. Partindo desse valor, foi calculado que o tempo de detenção hidráulico na coluna, que deveria ser maior ou igual ao valor determinado. A coluna para cada adsorvente produzido foi então preenchida conforme os parâmetros experimentais indicados na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros calculados para o experimento de adsorção em coluna de fluxo contínuo para os adsorventes produzidos.

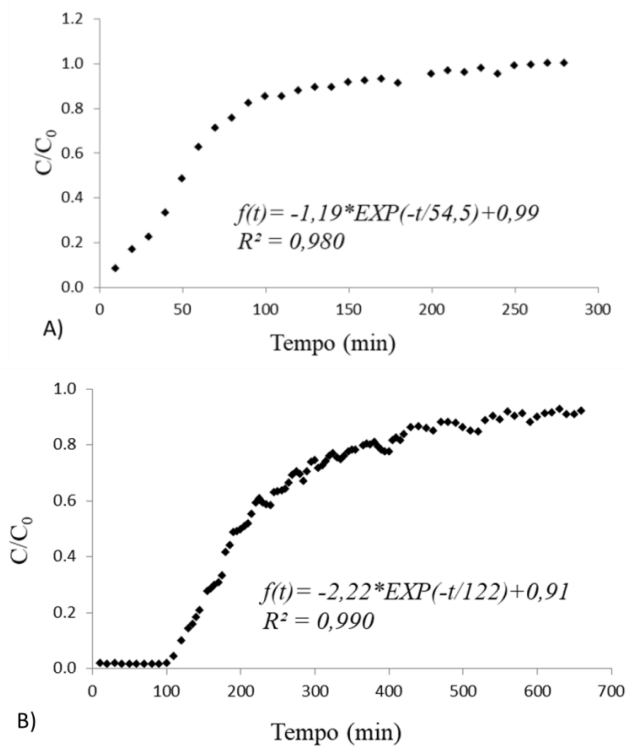
	<i>Persea americana Mill.</i>		<i>Cássia fistula L.</i>	
	Massa do adsorvente (g)	2,0	5,0	2,0
Taxa (m³.m⁻².h⁻¹)	1,6	1,5	1,5	1,6
Vazão (mL.min⁻¹)	4,6	4,4	4,5	4,8
TDH (min)	2,0	5,0	2,0	5,0
Volume do adsorvente (cm³)	7,8	22,3	10	19,9
f(t)	$-,19*EXP(-t/54,5)+0,99$	$-,22*EXP(-t/122)+0,91$	$-,39*EXP(-t/18,7)+0,93$	$-,19*EXP(-t/101)+0,92$
tb (min)	10	110	5	50
te (min)	280	660	220	710
q (mg.g⁻¹)	5,80	8,71	3,45	6,41

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Tabela 15 que a quantidade máxima adsorvida (q) pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, calculada pela Equação 1414 através da integral da função f(t), foi de 5,80 mg.g⁻¹ e de 8,71 mg.g⁻¹, para as doses de adsorvente de 2 g e 5 g de adsorvente, respectivamente. O mesmo pode ser verificado para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, no qual, encontramos o valor de q para a coluna de leito fixo na dose de adsorvente de 2 g igual a 3,45 mg.g⁻¹ e 6,41 mg.g⁻¹ na dose de 5 g. Esses valores de capacidade de remoção dos corantes em fluxo contínuo para os adsorventes produzidos apresentam dificuldade em serem comparados com a bibliografia. Este fato se deve às características intrínsecas das folhas nunca serem estudadas anteriormente.

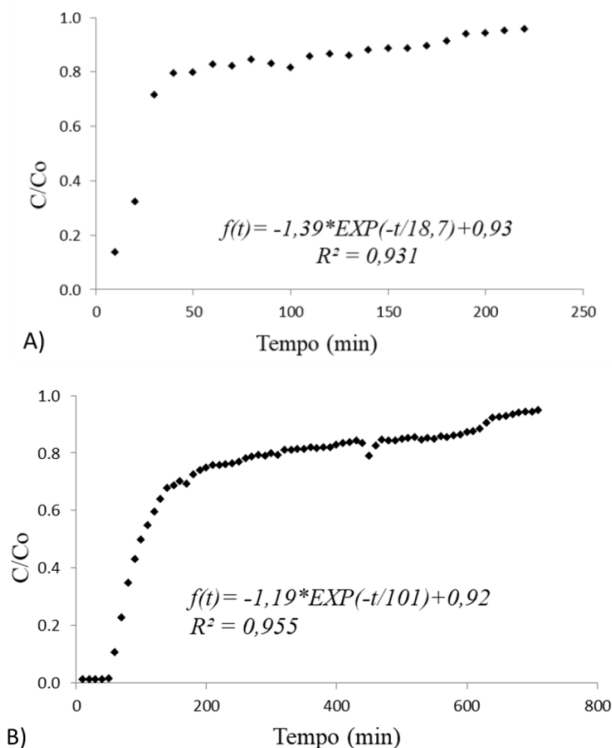
Pelos dados obtidos experimentalmente, pode-se desenhar a curva de ruptura para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill* com dose de adsorvente de 2 e 5 g (Figura 47) e de *Cássia fistula L.* para as mesmas doses (Figura 48). O tempo de contato para cada ensaio foi obtido até que as curvas de rupturas da concentração de adsorbato na saída da coluna atingisse a mesma concentração de entrada (C/Co=1), ou seja, ocorre-se a saturação total da coluna.

Figura 47. Curvas de ruptura do adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. nas doses de adsorvente de A) 2 g; e B) 5 g.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48. Curvas de ruptura do adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* nas doses de adsorvente de A) 2 g; B) 5 g.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas condições investigadas, a remoção dos corantes foi total durante os primeiros 10 e 110 minutos na dosagem de adsorvente de 2 e 5 g, respectivamente, para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*. Posteriormente, a remoção dos corantes foi diminuindo gradativamente até a saturação da coluna com tempo de contato de 280 minutos, na dosagem de 2 g e 660 minutos, na dosagem de 5 g. Já para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* a remoção dos corantes foi total durante os primeiros 5 e 50 minutos para as dosagens de adsorvente de 2 e 5 g, respectivamente. O tempo máximo atingido até a saturação do adsorvente presente na coluna foi de 220 minutos na dosagem de 2 g e 720 minutos na dosagem de 5 g.

O tempo de ruptura (t_b) ao tempo de operação das colunas em que se obtêm um efluente com concentração dos corantes da saída igual

a concentração na entrada. Entretanto, no caso de utilização de uma coluna de carvão para o tratamento de efluente têxtil em escala industrial, deve-se observar o atendimento à legislação pertinente. Neste caso, a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005) estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes para cor verdadeira em até 75 mg Pt.L⁻¹. O atingimento desse parâmetro em uma coluna de adsorção com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* seria garantido por um tempo de 120 minutos com 2 g de adsorvente e de 420 minutos com 5 g de adsorvente. Já para uma coluna com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, o tempo de operação com efluente dentro da qualidade do parâmetro de cor exigida pela legislação seria de 100 minutos com 2 g de adsorvente e 400 minutos com 5 g de adsorvente. Pelos resultados dos experimentos em fluxo contínuo pode-se concluir que houve uma boa capacidade de remoção da concentração dos corantes pelos adsorventes produzidos, viabilizando a sua utilização em sistemas em escala industrial.

4.3.3 Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade empregados neste trabalho consistiram em estudar os efeitos adversos ou tóxicos de substâncias químicas e outros materiais encontrados no efluente têxtil sintético e nos adsorventes produzidos sobre plantas e organismos aquáticos. Desta forma, organismos representativos desses ambientes são expostos a várias concentrações de uma ou mais substâncias, com diferentes parâmetros ambientais, sendo avaliados os efeitos causados. Os organismos utilizados para os testes toxicológicos na presente tese foram: semente de *Lactuca sativa* (alface) e *Daphnia magna* (micro crustáceo).

4.3.3.1 Ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa*

Ensaios de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* apresentam alta sensibilidade ao estresse químico e sua rápida germinação contribui para a representatividade dos resultados (PELEGRINI et al., 2009). Os efluentes de indústrias têxteis interferem, em particular, na qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos e da água para consumo humano (ALVIM et al., 2011). Esses efluentes estão

associados à presença de metais e a outras substâncias nocivas provenientes dos produtos químicos empregados nos seus processos e podem ser encontrados nos corpos d'água que os recebem (GOMES et al., 2012).

Os bioensaios foram realizados no efluente têxtil sintético antes do processo de adsorção e após o equilíbrio de adsorção ser atingido. A avaliação da germinação contabilizou as sementes que germinaram, dentre as 60 que compreendem a triplicata, para ambos os adsorventes. Como critério base, foram consideradas germinadas as sementes nas quais visivelmente surgiu o aparecimento da radícula da planta, não detectados efeitos que comprometessem a capacidade germinativa do organismo teste. Os resultados são expressos através do índice de germinação absoluta (GA), índice relativo de crescimento do hipocótilo (ICRH) e índice relativo de crescimento da radícula (ICRR), dispostas na Tabela 16. Todas as respostas foram comparadas com as respostas produzidas pelo controle positivo.

Tabela 16. Percentual de germinação absoluta (GA), inibição do crescimento relativo do hipocótilo (ICRH) e inibição do crescimento relativo da radícula (ICRR) das sementes de *Lactuca sativa* no efluente têxtil bruto e tratado com os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*

	GA (%)	ICRH (%)	ICRR (%)
Controle Positivo	90,0	-	-
Efluente Têxtil Bruto	37,5	38,6	40,0
Efluente Têxtil tratado com o adsorvente de <i>Persea americana Mill.</i>	87,5	6,1	25,1
Efluente Têxtil tratado com o adsorvente de <i>Cássia fistula L.</i>	82,5	1,4	12,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

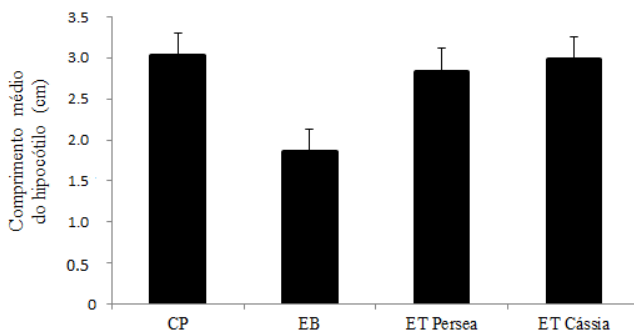
Os resultados de toxicidade obtidos mostraram que o efluente têxtil bruto, ou seja, sem nenhum tratamento, obteve percentual de germinação absoluta de aproximadamente 37,5%. Enquanto que as taxas de germinação encontradas nos efluentes têxtil tratados com os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* foram de 87,5% e 82,5%, respectivamente. Young et al.

(2012) ressalta que índices de germinação acima de 80% são suficientes para desconsiderar os possíveis efeitos negativos sobre a germinação.

A inibição do crescimento relativo do hipocótilo (ICRH), sofreu alterações consideráveis quando exposto ao efluente bruto, 38,6%. Porém quando comparado ao ICRH do efluente tratado de 6,1% para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* e de apenas 1,35% para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, observa-se que houve uma redução significativa após o tratamento. No estudo realizado por Oliveira et al. (2018) para avaliar os efeitos toxicológicos do corante Disperse Red 343 nas sementes de *Lactuca sativa* também não se observou nenhum efeito significativo na germinação das sementes e no comprimento do hipocótilo e radícula. Por outro lado, no trabalho de Noren et al. (2017) demonstrou-se que o corante azo têxtil Direct Yellow 4 afetou significativamente a germinação das sementes com 50% de inibição e reduziu significativamente o comprimento das raízes.

Na Figura 49 estão apresentadas a média do comprimento do hipocótilo das plantas controle de $3,021 \pm 0,2$ cm; do efluente têxtil bruto foi $1,854 \pm 0,1$ cm; e do tratamento com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*, de $2,837 \pm 0,3$ cm e de $2,980 \pm 0,2$ cm, respectivamente.

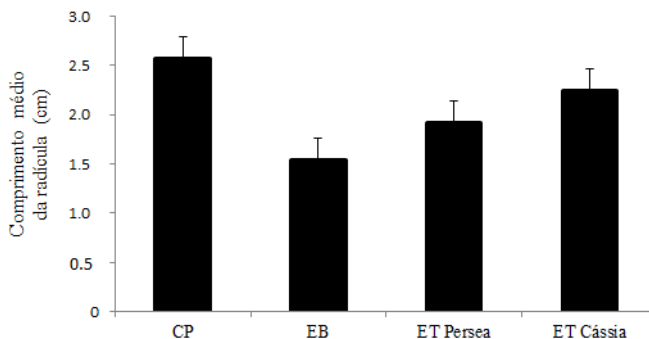
Figura 49. Média do desenvolvimento do hipocótilo do controle positivo (CP), efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* (ET Persea) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (ET Cássia).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao desenvolvimento da raiz, o efluente têxtil bruto sofreu inibição do crescimento relativo da radícula (ICRR) em 40%. O adsorvente elaborado com folhas de *Persea americana* Mill. apresentou o ICRR de 25,1% e o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L. o ICRR foi de 12,8%. A média do comprimento da radícula das plantas controle foi de $2,567 \pm 0,2$ cm; do efluente têxtil bruto foi de $1,539 \pm 0,3$ cm e do tratamento com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., foram de $1,922 \pm 0,5$ cm e $2,39 \pm 0,2$ cm, respectivamente (Figura 50).

Figura 50. Média do desenvolvimento da radícula do controle positivo (CP), efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. (ET Persea) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L. (ET Cássia).



Fonte: Elaborado pelo autor.

No estudo realizado por Nouren et al. (2017) com o corante azo têxtil *Direct Yellow 4*, a média do comprimento da radícula observada foi de $2,06 \pm 0,3$ cm, constatando a necessidade de avaliar os corantes em sua forma isolada, uma vez que a toxicidade específica do corante pode ser observada (por exemplo, não fitotóxica e fitotóxica). Além disso, esta identificação fornece conhecimentos que podem auxiliar no uso de corantes seguros pela indústria têxtil, garantindo a proteção do meio ambiente.

Desta forma, a espécie *Lactuca sativa* mostrou-se capaz de se estabelecer em meio potencialmente tóxico e a se desenvolver parcialmente, apresentando efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das radículas). Os resultados demonstram que o efluente têxtil elaborado apresentou percentual de

germinação de 37,5%, considerado tóxico para o meio ambiente, entretanto após o tratamento com ambos os adsorventes elaborados, o percentual médio de germinação absoluta atingiu 87,5% e 82,5% para os adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*, respectivamente, apresentando toxicidade consideravelmente inferior à do efluente têxtil bruto.

4.3.3.2 Estudos de toxicidade com *Daphnia magna*

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados com 3 amostras, sendo elas: efluente têxtil sintético bruto (EB), ou seja sem tratamento; efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* (ET *Persea*); e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (ET *Cássia*). Devido a alta sensibilidade do microcrustáceo, alguns fatores como pH, condutividade, salinidade e temperatura foram analisados antes do início do teste e corrigidos se necessário. Após 48 horas de exposição da *Daphnia magna* é possível determinar a concentração efetiva da amostra que causa efeito em 50% dos organismos testados (CE_{50%}). Assim, o CE_{50%} exprime uma relação inversa à toxicidade, ou seja, menores valores numéricos indicam maiores toxicidades.

Por meio de comparação, os valores foram expressos em unidades tóxicas agudas (Uta), em que remetem relação direta com a toxicidade, expressa em quanto maior o valor numérico em unidade tóxica, maior será a toxicidade da amostra. Os valores de Uta foram determinados pela Equação 233, conforme Baptista (2001).

$$Uta = \frac{100}{CE_{50}}$$

Equação 23

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados das amostras para CE_{50%}, Uta e fator de diluição (FD), no qual corresponde à diluição em que não houve efeito tóxico.

Tabela 17. CE_{50%}, Uta e FD do efluente têxtil bruto (EB), efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* (ET *Persea*) e o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* (ET *Cássia*).

	CE _{50%,48h} (%)*	Uta	FD
Efluente Têxtil Bruto	68,11 ± 1,9	1,468	8
Efluente Têxtil tratado com o adsorvente de <i>Persea americana Mill.</i>	Não Tóxico	-	1
Efluente Têxtil tratado com o adsorvente de <i>Cássia fistula L.</i>	Não calculável**	-	2

*Média ± σ; σ = desvio padrão; **Limite de confiança não disponível.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o efluente têxtil tratado com o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*, o CE_{50%} não pode ser calculado em função da diluição 1 (100% de amostra) ter ocasionado imobilidade de alguns microcrustáceos e a diluição testada seguinte, de 2 (50% da amostra), não teve nenhum efeito tóxico. O valor de CE_{50%} encontrado para o efluente têxtil bruto foi de 68%, enfatizando o caráter tóxico dos corantes. Nos estudos realizado por Oliveira et al. (2018) com corante Disperse Red 343 e por Bae e Freeman (2007) com corante azo Direct Blue 218 foram investigados a toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia magna* e constataram efeito tóxico para este organismo com CE_{50%} de 100 mg.L⁻¹. Os autores concluíram que os ensaios de toxicidade para os microcrustáceos são apropriados para sugerir danos potenciais ao ecossistema receptor e enfatizam a necessidade de métodos para remediação destes compostos no ambiente. Portanto, para enaltecer a eficiência dos adsorventes elaborados, tanto o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.*, quanto o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.* não apresentaram efeito tóxico para o organismo-teste.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O objetivo principal da presente tese foi avaliar a eficiência de remoção dos corantes em efluente têxtil sintético envolvendo os processos de eletrocoagulação e de adsorção com carvão ativado produzido a partir de folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*. Após a apresentação e discussão dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, pode-se concluir que:

- A eletrocoagulação apresentou eficiência máxima de remoção dos corantes de 85% a partir da otimização dos parâmetros operacionais investigados no planejamento fatorial experimental utilizado (DCCR), se adequando as condições e padrões de lançamento de efluentes para cor (Resolução CONAMA 357/2005). As melhores condições de operação da eletrocoagulação foram com intensidade de corrente de 33 A e valor de pH inicial de 3,0;
- O método simples de ativação física permitiu que os adsorventes produzidos adquirissem características básicas de um adsorvente, dispensando a ativação química;
- A abundância de carbono e oxigênio presentes nas folhas carbonizadas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.* obtidas pela análise de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS), apontam que estes materiais são ótimos precursores para o desenvolvimento de novos adsorventes;
- A análise termogravimétrica demonstrou boa estabilidade térmica dos materiais, com perdas de massa referentes à desidratação e decomposição da hemicelulose, celulose e lignina;
- Os resultados obtidos através da análise de MEV e área superficial BET evidenciaram que os adsorventes produzidos apresentam, em nível de microestrutura, morfologias semelhantes e texturas superficiais porosas, classificadas como mesoporosas. Ambos os adsorventes apresentaram alta área superficial específica, com valor de 365 m².g⁻¹ para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* e de 192 m².g⁻¹ para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula L.*;
- Os espectros obtidos pelo FTIR apontaram grupos carboxílicos para ambos os adsorventes, aumentando a efetividade do processo de adsorção para uma série de poluentes;

- O pH_{PCZ} foi igual a 9 para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e 10 para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L., evidenciando a capacidade adsorptiva de compostos catiônicos (moléculas com carga positiva);
- Analisando o gráfico de superfície de resposta conclui-se que a faixa ótima dos parâmetros operacionais investigados para otimizar a eficiência na remoção dos corantes por adsorção (>98%) foi com intervalo de dosagem dos adsorventes entre 5 e 7,5 g.L⁻¹ e velocidade de agitação superior a 100 rpm;
- Os modelos que melhor descreveram os dados experimentais nos ensaios cinéticos e isotérmicos para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. foi o de pseudo-primeira ordem e a isoterma de Langmuir, já para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L. foi o de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir. Observou-se uma tendência à estabilização cinética a partir de 50 minutos para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e de 60 minutos para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L.;
- Os resultados dos ensaios em coluna de fluxo contínuo demonstraram o potencial dos carvões ativados produzidos como adsorventes alternativos para remoção dos corantes avaliados na presente tese. As colunas de adsorção operaram durante 420 e 400 minutos atingindo os valores máximos permitidos na legislação para lançamentos de efluente em relação à cor verdadeira (Resolução CONAMA 357/2005), para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cássia fistula* L., respectivamente. O tempo máximo atingido até a saturação do adsorvente presente na coluna para o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana* Mill. foi de 280 minutos, na dosagem de 2 g e 670 minutos, na dosagem de 5 g. Já para o adsorvente proveniente das folhas de *Cássia fistula* L. o tempo máximo atingido foi de 220 minutos na dosagem de 2 g e 650 minutos na dosagem de 5 g;
- Do ponto de vista toxicológico, os resultados dos experimentos de adsorção indicam a efetividade do tratamento no efluente têxtil sintético com os adsorventes produzidos, resultando em um efluente sem toxicidade aguda para as sementes *Lactuca sativa* e o microcrustáceo *Daphnia magna*.

Como conclusões finais, cabe destacar que os resultados obtidos no processo adsorptivo foram mais efetivos do que a eletrocoagulação. Entre os adsorventes produzidos destaca-se o adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* Além disso, a adsorção com o carvão ativado produzido agrega um caráter sustentável ao tratamento de efluentes, com a transformação de um resíduo inicialmente sem valor, como as folhas de árvores, em um adsorvente alternativo de baixo custo e com alta capacidade de adsorção.

Sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros os seguintes tópicos:

- Estudo de outros métodos de preparação dos adsorventes provenientes das folhas de *Persea americana Mill.* e de *Cássia fistula L.*;
- Avaliar a aplicação destes novos adsorventes para o tratamento de outros tipos de efluentes industriais;
- Quantificar parâmetros termodinâmicos como Energia Livre de Gibbs e Entropia, determinando assim a direção na qual os processos físicos e químicos irão ocorrer;
- Investigar o processo de dessorção e reutilização dos carvões ativados produzidos e recuperação dos corantes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M; NADEEM, R; ZAFAR, M. N; ARSHAD, M. Biosorption of Chromium (III) and Chromium (VI) by Untreated and Pretreated Cassia fistula Biomass from Aqueous Solutions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.191, p.139-148, 2008.

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos**, 2014.

ABREU, M. P. O Brasil na economia mundial (1929-1945), in HOLANDA, Sérgio Buarque de. **História Geral da Civilização Brasileira**. São Paulo, Difel, v.11, p. 10-49, 1984.

ADINATA, D; DAUD, W. M. A. W; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . **Bioresource Technology**, v.98, p.145-149, 2007.

AFTAB, U; KHAN, M. R; ALI, M; ASLAM, S. H; REHMAN, A. Decolourazation and degradation of textile azo dyes by corynebacterium sp. Isolated from industrial effluent. **Pakistan Journal of Zoology**, v.43, p.1-8, 2011.

AUGUSTO, L; ACHAT, D. L; JONARD, M; VIDAL, D; RINGEVAL, B. Soil parent material—A major driver of plant nutrient limitations in terrestrial ecosystems. **Global Change Biology**, v.23, p.3808-3824, 2017.

AHMED, M. Application of raw and activated Phragmites australis as potential adsorbents for wastewater treatments. **Ecological Engineering**, v.102, p.262-269, 2017.

ALBERS, A. P. F; MELCHIADES, F. G; MACHADO, R; BALDO, J. B; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, p.34-37, 2002.

ALDEGS, Y; ELBARGHOUTH, M; ELSHEIKH, A; WALKER, G. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v.77, p.16-23, 2008.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 209f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Belo Horizonte, 2012.

ALVIM, L. B; KUMMROW, F; BEIJO, L. A; LIMA, C. A. A; BARBOSA, S. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa* L. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.6, p.255-165, 2011.

AMARAL, A. P. P. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó superfino (s-cap) associado a membrana de microfiltração (mf) na remoção de atrazina de água de abastecimento**. 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2016.

ANDRADE, L. F; DAVIDE, L. C; GEDRAITE, L. S. The effect of cyanide compounds, fluorides, aluminum, and inorganic oxides present in spent pot liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.73, p.626-31, 2010.

AOUDJ, S; KHELIFA, A; DROUCHE, N; HECINI, M; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containig dyes from textile industry. **ChemicalEngineering and Processing**, n. 49, p. 1176-1182, 2010.

ARAÚJO, M; CASTRO, E. M. **Manual de engenharia têxtil**. Fundação CalousteGulbenkianv. Lisboa, v. 2, p. 1647, 1987.

ARENAS, C. N; VASCO, A; BETANCUR, M; MARTÍNEZ, J. D. Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA).

Process Safety and Environmental Protection, v.106, p.224-238, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). **Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção - 2015/2018**. São Paulo. ABIT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do Setor – Dados Gerais do setor referentes a 2017**. São Paulo. ABIT, 2018.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, p.1026, 2012.

BAE, L; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v.73, p.81-85, 2007.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, p.189, 2008.

BARRET, E. P; JOYNER, L. G; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in pure substances. **Journal of American Chemical Society**, v.73, p.373, 1951.

BASTIAN, E. Y. O; ROCCO, J. L. S; SAN MARTIN, E. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo. CETESB: SINDITÊXTIL, p. 85, 2009.

BAYRAMOGLU, M; EYVAZ, M; KOBYA, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 155–161, 2007.

BELTRAME, K. K; CAZETTA, A. L; SOUZA, P. S. C; SPESSATO, L; SILVA, T. L; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p.64-71, 2018.

BENSADOK, K; BENAMMAR, S; LAPICQUE, F; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p. 423-430, 2007.

BERNINI, E; SILVA, M. A. B; CARMO, T. M. S; CUZZUOL, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasil. Bot.**, v.29, p.689-699, 2006.

BHARALI, R. K; BHATTACHARYYA, K. G. Biosorption of fluoride on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p.662-669, 2015.

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

BILAL, M; ASGHER, M; IGBAL, M; HU, H; ZHANG, X. Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluente. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 181-189, 2016.

BOTHE, H; SLOMKA, A. Divergent biology of facultative heavy metal plants. **Journal of Plant Physiology**, v.219, p. 45-61, 2017

BOWNIK, A. Daphnia swimming behaviour as a biomarker in toxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v.601-602, p.194-205, 2017.

BRAGA, F. G; PINTO, S; ANTUNES, M. C. G. Comparative study of 17 β -estradiol removal from aqueous solutions using pine bark and almond shell as adsorbents. **Microchimica Acta**, v.173, p.111-117, 2011.

BRENTANO, D. M. **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário.** 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2006.

CALADO, V; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais LTDA. p.260, 2003.

CALVETE, T; LIMA, E. C; CARDOSO, N. F; VAGHETTI, J. C. P; DIAS, S. L. P; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1695-1706, 2010.

CAN, O. T; KOBYA, M; DEMIRBAS, E; BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**,v. 62, p. 181–187, 2006.

CARDOSO, N. F; LIMA, E. C; PINTO, I. S; AMAVISCA, C. V; ROYER, B; PINTO, R. B; ALENCAR, W. S; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p.1237-1247, 2011.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorvente alternativos**. 120f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2012.

CARMO, D. L. **Tratamento de efluentes têxteis**. SENAI/CETIQT. Rio de Janeiro - RJ, 1991.

CARVALHO, M. N; ABREU, C. A. M. de; GHISLANDI, M. G. Remoção de ferro em águas subterrâneas por adsorção em bagaço de cana tratado com peróxido de hidrogênio. In: **X Encontro Brasileiro de Adsorção**, Guarujá-SP. **Anais**. EBA, p.1-6, 2014.

CHARUMATHI, D; DAS, N. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. **Desalination**, v.285, p.22-30, 2012.

CHATTERJEE, S; CHATTERJEE, S; CHATTERJEE, B. P; DAS, A. R; GUHA, A. K. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 30-35, 2005.

CHEN, G; CHEN, X; YUE, P. L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. **Journal Environmental Engineering**, v. 126, p. 858–863, 2000.

CHEN, J. P; YOON, J. T; YIACOUMI, S. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. **Carbon**, v.41, p.1635-1644, 2003.

CHENG, H; YANG, J; LIU, Q; ELE, Q; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis–mass spectrometry (TG–MS) of selected Chinese kaolinites. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p.106-114, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resoluções do 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, e dá outras providências, n.357, de 17/08/2005, Brasília, **SEMA**, 2005.

CORRALES, R. C; MENDES, F. M; PERRONE, C. C; SANTÁNNA, C; SOUZA, W; BON, E. P; FERREIRA-LEITÃO, V. Structural evaluation of sugar cane bagasse steam pretreated in the presence of CO₂ and SO₂. **Biotechnology for biofuels**, v.5, p.36, 2012.

COSTA, A. C. R; ROCHA, E. R. P. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES**. Rio de Janeiro, n.29, p. 159-202, 2009.

COSTA, L. F; OLIVEIRA, D. G; MOREIRA, F. M. S; URZEDO, A. P. F. M; CESTAROLLI, D. T; BERNARDES-SILVA, A. C. Utilização de biocarvão e processos oxidativos avançados para remoção do

propranolol de efluentes aquosos simulados. **Revista Virtual de Química**, v.10, 2018.

CREMASCO, M. A; NAZARENO, B. P. Análise termogravimétrica do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC). **Acta Amazônica**, v.41, p.275 – 278, 2011.

CUNHA, M. C. L; NARDI, L. V. S; PEREIRA, V. P; BASTOS NETO, A. C; VEDANA, L. A. Evaluation of biological absorption coefficient of trace elements in plants from the pitinga mine district, amazonian region. **Revista do Instituto Geológico**, v.35, p.19-29, 2014.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p.135-224, 2001.

DANESHVAR, N; KHATAEE, A. R; AMANI GHADIM, A. R; RASOULIFARD, M. H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, 566–572, 2007.

DAVISON, E. *Cassia fistula* and *Delonix regia*. **Aridus**, v.16, p.8, 2004.

DENG, H; LU, J; LI, G; ZHANG, G; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v.172, p.326– 334, 2011.

DENIZ, F; KARAMAN, S. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v.170, p.67-74, 2011.

DEOLIN, M. H. S; FAGNANI, H. M. C; ARROYO, P. A; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes**. Centro Universitário Cesumar. Maringá, p.2–5, 2013.

DIAZ, C. B; PARDAVE, M. P; ROMO, M. R; MARTINEZ, S. Chemical and electrochemical considerations on the removal process of

hexavalent chromium from aqueous media. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 61–71, 2003.

DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chemical Reviews**, v.60, p.235–241, 1960.

DURAL, M. U; CAVAS, L; PAPAGEORGIOU, S. K; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.77-85, 2011.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M; MATTUSCH, J; PELÁEZ-CID, A; WENNRICH, R. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.185-193, 2007.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPRECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA – EPAGRI. **Fruticultura Catarinense em números 2012/13**, Florianópolis, 2013.

EPA, United States Environmental Protection Agency, **Clean technologies in U.S. Industries: Focus on textiles**. 1997.

FÁVERE, V. T; RIELLA, H. G; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v.33, p.1476–1481, 2010.

FEBRIANTO, J; KOSASIH, A. N; SUNARSO, J; JU, Y; INDRASWATI, N; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FEIZI, M; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.54, p.125-136, 2015.

FERRÉ, J; RIUS, F. X. Introducción al Diseño Estadístico de Experimentos. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. **Universitat Rovira i Virgili**. 2002.

FERREIRA, V. F; ROCHA, D. R; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v.32, 2009.

FIGUEIREDO, S. A; BOAVENTURA, R. A; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. **Separation and Purification Technology**, v.20, p.129-141, 2000.

FILHO, L. A. S; QUEIROZ, S. N. Emprego formal na Indústria Têxtil Catarinense: Comparativo entre as mesorregiões. **In: Encontro Nacional da ABET**. Curitiba, p.22, 2013.

FONTANA, K. B; CHAVES, E. S; SANCHEZ, J. D. S; WATANABE, E. R. L. R; PIETROBELLI, J. M. T. A; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.124, p.329-336, 2016.

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2–10, 2010.

FOO, K. I; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, v.102, p.9794–9799, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS –FAO. **Production / Live Animals**, 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS –FAO. **Faostat**. Statistics database, 2017.

FRANCO, C. C; CASTRO, M. M. de; WALTER, M. E. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de

metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do Centro Universitário de Belo Horizonte. **Revista E-xacta**, v.8, p.99-115, 2015.

FREITAS, F. B. A; CÂMARA, M. Y. F; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v.3, 2015.

FREY, M.G; SURIAN, N. Produtos auxiliares e seu impacto ambiental. **Textília**, n.35, p. 56-58, 2000.

GAN, Q; ALLEN, S. J; MATTHEWS, R. Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. **Waste Management**, v.24, p.841-848, 2004.

GEÇGEL, Ü; KOCABIYIK, B; ÜNER, O. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by the activated carbon obtained from the fruit of catalpa bignonioides. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.226, p.1-14, 2015.

GILI, I. **Tratamento De Efluentes Por Eletrólise: Estudo De Caso Para Efluentes Têxteis**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2015.

GIORDANO, G; FILHO, O. B. **O Processo Eletrolítico Aplicado ao Saneamento Ambiental de Balneários**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, RS, 2000.

GLARBORG, P; JENSEN, A. D; JOHNSON, J. E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.29, p.89-113, 2003.

GOMES, L. S; SILVA, F. A; BARBOSA, S; KUMMROW, F. Ecotoxicity of Sludges Generated by Textile Industries: A review. **Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology**, v.7, p.89-96, 2012.

GOMEZ- SERRANO, V; PASTOR-VILLEGAS, J; PEREZ-FLORINDO, A; DURAN- VALLE, C; VALENZUELA-CALAHORRO, C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon and o applied pyrolysis. **Journal of Analytical**, vol.36, p.71-80, 1996.

GÓMEZ, D. N. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2014.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**. 1 ed. São Paulo: Editora CIP-Brasil, 1983.

GONÇALVES, M; GUERREIRO, M. C; OLIVEIRA, L. C. A; CASTRO, C. S. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. **Journal of Environmental Management**, v.127, p.206-211, 2013.

GU, X; LIU, C; JIANG, X; MA, X; LI, L; CHENG, K; LI, Z. Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the raw/steam exploded poplar wood sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.106, p.177-186, 2014.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, p. 71-78, 1999.

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

GUIRARDELLO, R. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v.30, p.184-191, 2006.

GUO, J; LUA, A. C. Microporous Activated Carbons Prepared from Palm Shell by Thermal Activation and Their Application to Sulfur

Dioxide Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.251, p.242-247, 2002.

GUPTA, V. K; SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p. 2313-2342, 2009.

HAN, R; ZHANG, L; SONG, C; ZHANG, M; ZHU, H; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.1140-1149, 2010.

HANIF, M. A; NADEEM, R; BHATTI, H. N; AHMAD, N. R; ANSARI, T. M. Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.139, p.345-355, 2007.

HAO, O. J; KIM, H; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater - Review. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p.449-505, 2000.

HASANBEIGI, A; HASANBEIGI, A; ABDORRAZAGHI, M. Comparison analysis of energy intensity for five major sub-sectors of the Textile Industry in Iran. **Journal of Cleaner Production**, v.23, p.186-194, 2012.

HAYASHI, J; KAZEHAYA, A; MUROYAMA, K; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v.38, p.1873-1878, 2000.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados. **Química Nova**, v.31, p.1156–1160, 2008.

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

HOLKAR, C. R; JADHAV, A. J; PINJARI, D. V; MAHAMUNI, N. M; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments:

Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p.351-366, 2016.

HU, E; SHANG, S; TAO, X; JIANG, S; CHIU, K. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v.137, p.1055-1065, 2016.

IMMICH, A. P. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2006.

INCE, B.; CETECIOGLU, Z.; INCE, O. Environmental Management in Practice. Pollution Prevention in the Pulp and Paper. Capítulo 11- Volume editado por Elzbieta Broniewicz. 2011.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA (IEMI). **Panorama do setor têxtil e de confecção**. São Paulo, IEMI, 2016.

IRFAN, M; SYED, Q; ABBAS, S; SHER, M. G; BAIG, S; NADEEM, M. FTIR and SEM analysis of thermo-chemical fractionated sugarcane bagasse. **Turkish Journal of Biochemistry**, v.36, p.322–328, 2011.

ISIDORI, M; LAVORGNA, M; NARDELLI, A; PARRELLA, A. Toxicity identification evaluation of leachates from municipal solid waste landfills: a multispecies approach. **Chemosphere**, v.52, p.85-94, 2003.

JOSHI, C. P; MANSFIELD, S. D. The cellulose paradox — simple molecule, complex biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v.10, p.220-226, 2007.

KANKILIÇ, G. B; METIN, A. U; TUZUN, I. Phragmites australis: An alternative biosorbent for basic dye removal. **Ecological Engineering**, v.86, p.85-94, 2016.

KARA, S; AYDINER, C; DEMIRBAS, E; KOBYA, M; DIZGE, N. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. **Desalination**, v.212, p.282-293, 2007.

KARTHIKEYAN, N; SIVARANJANI, T; DHANAVEL, S; GUPTA, VK; NARAYANAN, V; STEPHEN, A. Visible light degradation of textile effluent by electrodeposited multiphase CuInSe₂ semiconductor photocatalysts. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 194-201, 2007.

KEILUWEIT, M; NICO, P. S; JOHNSON, M. G; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v.44, p.1247-1253, 2010.

KHALED, A; EL-NEMR, A; EL-SIKAILY, A; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**, v.238, p.210-232, 2009.

KHANDEGAR, V; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v.128, p. 949-963, 2013.

KIMURA, I. Y; GONÇALVES Jr., A. C; STOLBERG, J; LARANJEIRA, M. C. M; FÁVERE, V. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 51-57, 1999.

KOLLER, O.C. **Abacate: produção de mudas, instalação, manejo de pomares, colheita e pós-colheita**. Porto Alegre: Cinco Continentes, p.149, 2002.

KOSEOGLU, E; AKMIL-BASAR, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. **Advanced Powder Technology**, v.26, p.811-818, 2015.

KUMAR, M. A; VIGNESHWARAN, G; PRIYA, M. E; SEENUVASAN, M; KUMAR, V. V; ANURADHA, D; SIVANESAN,

S. Concocted bacterial consortium for the detoxification and mineralization of azoic-cum-sulfonic textile mill effluente. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 199-205, 2017.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMOTRA, P; MORAES, S. G; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LARCHER, W., 2000. Ecofisiologia vegetal. Rima, São Carlos.

LI, Q; RENNECKAR, S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles. **Biomacromolecules**, v.12, p.650–659, 2011.

LIN, S. H; SHYU, C. T; SUN, M. C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. **Water Research**, v. 32, p. 1059–1066, 1998.

LIN, X; LUO, M; LI, S; YANG, Y; XUJUN, C; TIAN, C; YONGGANG, W. The evolutionary route of coal matrix during integrated cascade pyrolysis of a typical low-rank coal. **Applied Energy**, v.199, p.335-346, 2017.

LIRA JR. C. A; SILVA, D. AS; COSTA FILHO, A. P; LUCAS, E. F; SANTANA, AA. S. Smectite Clay Modified with Quaternary Ammonium as Oil Remover. **J. Braz. Chem. Soc**, vol.28, 2017.

LIU, Y; WANG, Y; ZHANG, G; LIU, W; DONG, D; YINGGE, W. Preparation of activated carbon from willow leaves and evaluation in electric double-layer capacitors. **Materials Letters**, v.176, p.60-63, 2016.

LIU, G; HAO, Z; ZHAI, X; WANG, Z. Characteristics and mechanisms of microcystin-LR adsorption by giant reed-derived biochars: Role of minerals, pores, and functional groups. **Journal of Cleaner Production**, v.176, p.463-473, 2018.

LOSEV, V. N; ELSUFIEV, E. V; BUYKO, O. V; TROFIMCHUK, A. K; HORDA, R. V; LEGENCHK, O. V. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based

biosorbent modified with thiourea groups. **Hydrometallurgy**, v.176, p.118-128, 2018.

LUO, L; LIU, J; ZHANG, H; MA J; WANG, X; JIANG, X. TG-MS-FTIR study on pyrolysis behavior of superfine pulverized coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.128, p.64-74, 2017.

MAHAMAD, M. N; ZAINI, M. A. A; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.102, p.274–280, 2015.

MAIA, A. A. D; MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v.204, p.157-163, 2016.

MAIA, A. A. D. **A biomassa *capsicum spp.* como fonte de bioenergia e adsorção de metais**. 139f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Sorocaba, 2017.

MANE, V. D; RAJPUT, P. R; MALPANI, M. O; BHOKARE, D. D. Phytochemical Investigation and Antibacterial Activity of Various Extract of *Cassia Fistula* Plant. **International Journal of Chemistry Research**, v.3, p.13-16, 2012.

MARIN, P; BORBA, C. E; MÓDENES, A. N; OLIVEIRA, S. P. D; PASSAIA, N; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. **ENGEVISTA**, v.17, p 59-68, 2015.

MARTINI, B. M. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. 83f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). Dourados, 2017.

MARTINS, A. F; CARDOSO, A. L; STAHL, J. A; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach

stones for the production of carbonlike adsorbent. **Bioresource technology**, v.98, p.1095-1100, 2007.

MATOS, A. T. **Poluição Ambiental: Impactos no Meio Ambiente**. Editora UFV, Viçosa – MG, p.260, 2011.

MATTESON, M. J; DOBSON, R. L; GELENN R. W; KUKUNOOR, N. S. JR; WAITS III, W. H; CLAYFIELD E. J. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 104, p. 101–109, 1995.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. **Florida: CRC Press, Inc.**, 1996.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 2002.

MELO, A. R. **Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses**. p.161, 2008.

MENON, B. C. **Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ aplicados no tratamento de efluente têxtil**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2017.

MERZOUK, B; GOURICH, B; SEKKI, A; MADANI, K. M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique: A case study. **Journal Hazardous Materials**, v.164, p.215–222, 2009.

MERZOUK, B; YAKOUBI, M; ZONGO, I; LECLERC, J. P; PATERNOTTE, G; PONTVIANNE, S; LAPICQUE, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. **Desalination**, v.275, p.181–186, 2011.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2003.

METCALF, L; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed.: Mc Graw Hill, p.2008, 2015.

MIMURA, A. M. S; VIEIRA, T. V. A; MARTELLI, P. B; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v.33, p.1279-1284, 2010.

MO, J; HWANG, J. E; JEGAL, J; KIM, J. Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Dyesand Pigments**, v.72, p. 240-245, 2007.

MÓDENES, A. N; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R; ALFLEN, V. L; COLOMBO, A; BORBA, C. E. Utilização da macrófitaegeria densa na biossorção do corante reativo 5G. **Revista Engevista**, v.13, p.160-166, 2011.

MOLLAH, M. Y. A; MORKOVSKY, P; GOMES, J. A. G; KESMEZ, M; PARGA, J; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.114, p.199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y. A; MORKOVSKY, P; GOMES, J. A. G; KESMEZ, M; PARGA, J. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.114, p.199-210, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7. ed. New York: Wiley, p.656, 2008.

MOTHÉ, C. G; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MULUH, S. N; GHOGOMU, J. N; ALONGAMO, A. A. B; AJIFACK, D. L. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Avocado Seed Activated Carbon: Equilibrium, Kinetic, and Full Factorial Design Analysis. **International Journal of Advanced Engineering Research and Technology**, v.5, p.2348-8190, 2017.

NAGEL-HASSEMER, M. E. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂- para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil.** 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2006.

NANI, T; MURUGAN, P; ABEDI, J; MAHINPEY, N. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, p.952-958, 2010.

NASCIMENTO, L. A. S; ANGÉLICA, R. S; COSTA, C. E. F; ZAMIAN, J. R; ROCHA FILHO, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, v.51, p.267–273, 2011.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASRI, N. S; JIBRIL, M; ZAINI, M. A. A; MOHSIN, R; DADUM, H. U; MUSA, A. M. Synthesis and characterization of bio-based porous carbons by two step physical activation with CO₂. **Journal Technology Sciences and Engineering**, v.68, p.5-9, 2014.

NOR, N. M; LAU, CHUNG, L; LEE, TEONG, K; MOHAMED, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.658-666, 2013.

NOUREN, S; BHATTI, H. N; IQBAL, M; BIBI, I; KAMAL, S; SADAF, S; SULTAN, M; KAUSAR, A; SAFA, Y. By-product identification and phytotoxicity of biodegraded Direct Yellow 4 dye. **Chemosphere**, v.169, p.474-484, 2017.

NOUROUZI, M. M; CHUAH, T. G; CHOONG, T. S. Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and water treatment**, v.24, p.321-326, 2010.

OLIVEIRA, D. G. **Estudo da aplicação do biocarvão de serragem na adsorção e degradação de propranolol presente em efluentes aquosos**. 86f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável). Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ). Ouro Branco, 2013.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 143f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás (UFG). Catalão, 2016.

OLIVEIRA, G. A. R; LEME, D. M; LAPUENTE, J; BRITO, L. B; PORREDÓN, C; RODRIGUES, L. B; BRULL, N; SERRET, J. T; BORRÀS, M; DISNER, G. R; CESTARI, M. M; OLIVEIRA, D. P. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v.291, p.171-179, 2018.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT OECD-208: **Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test**, 2003.

PALMA, C; LUCIA, L; PUEN, A; TOBAR, M; CONTRERAS, E. Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.24, p.521-528, 2016.

PASCHOAL, F. M. M; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v.28, p.766-772, 2005.

PECHYEN, C; ATONG, D; AHT-ONG, D; SRICHAROENCHAIKUL, V. Investigation of pyrolyzed chars from physic nut waste for the preparation of activated carbon. **Journal of solid mechanics and materials engineering**, v.1, p.498-507, 2007.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em soluções aquosa utilizando os pó das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. 87f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal, 2017.

PERRUZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2003.

PROLA, L. D. T; MACHADO, F. M; BERGMANN, C. P; SOUZA, F. E; GALLY, C. R; LIMA, E. C; ADEBAYO, M. A; DIAS, S. L. P; CALVETE, T. J. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v.130, p.166-175, 2013.

QI, Z; YOU, S; REN, N. Wireless Electrocoagulation in Water Treatment Based on Bipolar Electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 229, p. 96-101, 2017.

QUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, p.71-78, 2000.

RAJAMOHAM, N; RAJASIMMAN, M. Biosorption of Selenium using activated plant based sorbent – Effect of variables, isotherm and kinetic modeling. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v.4, p.795-800, 2015.

RAVULAPALLI, S; KUNTA, R. Defluoridation studies using active carbon derive from the barks of Ficus racemosa plant. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.193, p.58-66, 2017.

REEVES, J. B. Mid-Infrared spectroscopy of biochars and spectral similarities to coal and kerogens: What are the implications? **Applied Spectroscopy**, v.66, p.689-695, 2012.

REFFAS, A; BERNARDET, V; DAVID, B; REINERT, L; LEHOCINE, M.B; DUBOIS, M; BATISSE, N; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and

adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p.779-788, 2010.

REGALBUTO, J. R; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REGTI, A; LAAMARI, M. R; STIRIBA, S; HADDAD, M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchemical Journal**, v.130, p.129-136, 2017.

REGTI, A; LAAMARI, M. R; STITIBA, S; HADDAD, M. E. Potential use of activated carbon derived from *Persea* species under alkaline conditions for removing cationic dye from wastewaters. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v.24, p.10-18, 2017.

REN, H; ZHOU, Q; ELE, J; HOU, Y; JIANG, Y; RODRIGUES, J. L. M; COBB, A. B; WILSON, G. W. T; HU, J; ZHANG, Y. Determining landscape-level drivers of variability for over fifty soil chemical elements. **Science of the Total Environment**, v. 657, p.279-286, 2019

ROCHA, O. R. S; NASCIMENTO, E; CAMPOS, N. F; SILVA, V. L; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, p.1369-1374, 2012.

RODRIGUES, L. C. A; BARBOSA, S; PAZIN, M; MASELLI, B. S; BEIJO, L. A; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, p.1099-1108, 2013.

ROJITH, G; BRIGHT SINGH, I. S. Cellulose crystallinity change assessment of biochar produced by pyrolysis of coir pith. **Research Journal of Recent Sciences**, v.2, p.1-6, 2013.

ROSS, B. Z. L; POSSETI, G. R. C. Tecnologias potenciais para o saneamento: remoção de metais de águas de abastecimento público. Curitiba: **Sanepar**, 2018.

ROVANI, S; RODRIGUES, A. G; MEDEIROS, L. F; CATALUÑA, R; LIMA, E. C; FERNANDES, A. N. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste—Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.2128-2137, 2016.

ROYER, B; CARDOSO, N. F; LIMA, E. C; VAGHETTI, J. C. P; SIMÃO, N. M; CALVETE, T; VESES, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.1213-1222, 2009.

SAHNOUN, R. D; BOUAZIZ, J. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. **Ceramics International**, v.38, p.1-7, 2012.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.95, p.21-24, 2012.

SANTOS, E. G; ALSINA, O. L. S; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v.30, p.327-331, 2007.

SANTOS, S. Impacto ambiental causado pela indústria têxtil. **ABEPRO**. Florianópolis, p.8, 2010.

SAYĞILI, H; GÜZEL, F. Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v.100, p.27-38, 2015.

SCHETINO JÚNIOR, M. A; FREITASK, J. C. C; CUNHA, A. G; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado

quimicamente a partir da casca de arroz. **Química nova**, v.30, p.1663-1668, 2007.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: **Synergia**, p.358, 2011.

SEBRAE. **Santa Catarina em Números: têxtil e confecção**. Sebrae/SC. Florianópolis, p.59, 2010.

SEBRAE. **Santa Catarina em Números: têxtil e confecção**. Sebrae/SC. Florianópolis, p.157, 2013.

SEIFRTOVÁ, M; NOVÁKOVÁ, L; LINO, C; PENA, A; SOLICH, P. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental Waters. **Analytica Chimica Acta**, v.649, p.158-179, 2009.

SENGIL, I. A; OZACAR, M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.1369-1376, 2009.

SENNIAPPAN, S; PALANISAMY, S; SHANMUGAM, S; GOBALSAMY, S. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by Cassia fistula seed carbon: Kinetics, equilibrium, and desorption studies. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.36, p.138-146, 2016.

SEO, D. K; PARK, S. S; HWANG, J; YU, T. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.89, p.66-73, 2010.

SEWU, D. D; BOAKYE, P; WOO, S. H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. **Bioresource Technology**, v.224, p.206-213, 2017.

SHIELDS, J. E; LOWELL, S. A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. **Powder Technology**, v.36, p.1 – 4, 1983.

SIKRI, N; DHANDA, S; DALAL, S. Kinetics of urease inhibition by different fractions of *Cassia fistula*. **South African Journal of Botany**, 2018.

SILVA, S. S; CARVALHO, R. R; FONSECA, J. L. C; GARCIA, R. B. Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.24-33, 1998.

SILVA, E. C; PAOLA, M. V. R. V; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, 2007.

SILVA, W. L. L. D; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.8, p.1-9, 2012.

SILVA, J. R. P; MERÇON, F; SILVA, L. F; CERQUIRA, A.A; XIMANGO, P. B; MARQUES, M. R. C. Evaluation of electrocoagulation as pre-treatment of oil emulsions, followed by reverse osmosis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 126-135, 2015.

SILVA, T; BARBOSA, C; GAMA, B; NASCIMENTO, G; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Matéria**, v.23, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; BASLER, G. C.; MORRIL. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro, p.85 - 87, 1994.

SILVERSTEIN, R. M; WEBER, F. X; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SINGH, K. P; MALIK, A; SINHA, S; OJHA, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.626-641, 2008.

SINGH, S; WU, C; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.94, p.99-107, 2012.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SOBRERO, M. S. RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas** Ed. Chile, cap. 4, 2004.

SOLIMAN, A. M; ELWY, H. M; THIEMANN, T; MAJEDI, Y; LABATA, F. T; AL-RAWASHDEH, N. A. F. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.58, p.264-273, 2016.

SOLOMON, P. R; SERIO, M. A; SUUBERG, E. M. Coal pyrolysis: Experiments, kinetic rates and mechanisms. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.18, p.133-220, 1992.

SONG, P; YANG, Z; ZENG, G; YANG, X; XU, H; WANG, C; XU, R; XIONG, W; AHMAD, K. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. reactive blue 203**. 98f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Programa de Pós-graduação em Tecnologia

de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2017.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela casca de banana e folhas da *Typha angustifolia* L.** 97f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás (UFG). Catalão, 2015.

SOUZA, A. R. C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação.** 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Toledo, 2016.

SOUZA, T. C; FERREIRA, C. A; BRANDÃO, P. C; HORI, C. E; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso de biomassa como adsorvente para a separação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos. **VI COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

SUHAS, CARROT, P. J. M., CARROT, M. M. L. R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, v.98, p.2301-2312, 2007.

SUKRITI; SHARMA, J; CHADHA, A. S; PRUTHI, V; ANAND, P; BHATIA, J; KAITH, B. Sequestration of dyes from artificially prepared textile effluent using RSM-CCD optimized hybrid backbone based adsorbent-kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 176-187, 2017.

SUMATHI, S; BHATIA, S; LEE, K. T; MOHAMED, A. R. Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and statistical studies. **Bioresource Technology**, v.100, p.1614-1621, 2009.

SUN, Y; WEBLEY, P. A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p.883-892, 2011.

SUZUKI, R. M; ANDRADE, A. D; SOUSA, J. C; ROLLEMBERG, M. C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. **Bioresource Technology**, v.98, p.1985-1991, 2007.

TARPANI, R. R. Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina**. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2012.

TEIXEIRA, P. C; DONAGEMMA, G. K; FONTANA, A; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo. Brasília: **Embrapa**, 2017.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Toledo, 2010.

TOMAR, V; PRASAD, S; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using Citrus limonum (lemon) leaf. **Microchemical Journal**, v.112, p.97-103, 2014.

TONGPOOTHORN, W; SRIUTTHA, M; HOMCHAN, P; CHANTHAI, S; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p.335-340, 2011.

USEPA. Wastewater disinfection. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 1986. (EPA/625/1-86/021).

VAGHETTI, J. C. P; LIMA, E. C; ROYER, B; BRASIL, J. L; CUNHA, B. M; SIMON, N. M; CARDOSO, N. F; NOREÑA, C. P. Z. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v.42, p.67-76, 2008.

VALE, B. S. **Análise da viabilidade econômica da produção de abacate**. 50f. Monografia (Engenheiro agrônomo). Faculdade de agronomia e Medicina veterinária, Universidade de Brasília (UNB). Brasília, 2017.

VERMA, A. K; DASH, R. R; BHUNIA, P; A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters. **Journal Environmental Manage**, v.93, p.154-168, 2012.

VIEGAS JUNIOR, C; REZENDE, A; SILVA, D. H. S; CASTRO-GAMBÔA, I; BOLZANI, V. S. Aspectos Químicos, Biológicos e Etnofarmacológicos do Gênero Cassia. **Química Nova**, v.29, p.1279-1286, 2006.

VILAYATKAR, N. D; GADEGONE, S. M; RAHANGDALE, P. K. Application of CFFSAC as a New Adsorbent Material for Cd(II) Removal. **International Journal of Chemical and Physical Sciences**, v.4, p.116-121, 2015.

VILLEGAS-NAVARRO, A; RAMIREZ, Y. M; SALVADOR, M. S. S. B; GALLARDO, J. M. Determination of wastewater LC50 of the different process stages of the textile industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.48, p.56-61, 2001.

VON SPERLING. M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: 3. Ed. – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v.1, p.452, 2005.

VYAVAHARE, G. D; GURAV, R. G; JADHAV, P. P; PATIL, R. R; AWARE, C. B; JADHAV, J. P. Response surface methodology optimization for sorption of malachite green dye on sugarcane bagasse biochar and evaluating the residual dye for phyto and cytogenotoxicity. **Chemosphere**, v.194, p. 306-315, 2018.

WEI, C; SONG, X; WANG, Q; HU, Z. Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.142, p.40–50, 2017.

WERLANG, E. B; SCHNEIDER, R. C. S; RODRIGUEZ, A. L; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v.3, p.156-167, 2013.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**. v.265, p.126-134, 2011.

WU, F. C; TSENG, R. L; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v.153, p.1-8, 2009.

XU, J; CHEN, L; QU, H; JIAO, Y; XIE, J; XING, G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . **Applied Surface Science**, v.320, p.674-680, 2014.

YANG, H; YAN, R; CHEN, H; LEE, D. H; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, p.25-34, 2005.

YOUSSEF, A. M; EL-NABARAWY, T; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.235, p.153-163, 2004.

ZAFRILLA, J. M. G; ESCRIBANO, D. S; GARCIA, J. L; HIDALGO, M. C. L. Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. **Desalination**, v.222, p.272-279, 2008.

ZANONI, M. V. B; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciencia Hoje**, v.29, p.61-64, 2001.

ZAROUAL, Z; AZZI, M; SAIB, N; CHAINET, E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v.131, p.73–78, 2006.

ZDRAVKOV, B. D; CERMÁK, J. J; SEFARA, M; JANKU, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v.5, p.385-395, 2007.

ZHANG, W; LIU, W; ZHAO, H; ZHANG, Y; QUAN, X; JIN, Y. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 2019-2027, 2012.

ZHANG, X. D; HAO, J. D; LI, W. S; YANG, J; HUANG, Q. M; LU, D. S; XU, H. K. Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and electrooxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 883-887, 2009.

ZHAOO, M; FLORIN, N. H; HARRIS, A. T. Mesoporous supported cobalt catalysts for enhanced hydrogen production during cellulose decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.97, p.142-150, 2010.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; GUO, S.; Development of a Fixed-Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, p.684–691, 2004.

ZHOU, L; YU, Q; CUI, Y; XIE, F; LI, W; LI, Y; CHEN, M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. **Ecological Engineering**, v.102, p.443-450, 2017.

ZHU, X; YU, S; XU, K; ZHANG, Y; ZHANG, L; LOU, G; WU, Y; ZHU, E; CHEN, H; SHEN, Z; BAO, B; FU, S. Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials. **Chemical Engineering Science**, v.191, p.36-45, 2018.